D.I. BLOKHINTSEV

PRINCIPES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

D.I. BLOKHINTSEV

PRINCIPES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

PRÉFACE À LA CINQUIÈME ÉDITION

Cette nouvelle édition des « Principes de mécanique quantique » a été notablement remaniée et complétée afin de tenir compte des développements de la théorie au cours de la dernière décennie.

La théorie des mesures en mécanique quantique a connu des perfectionnements particulièrement importants grâce auxquels il est devenu possible de donner une explication exhaustive de ses différents aspects qui paraissaient paradoxaux même aux esprits les plus avertis.

Dans cette nouvelle édition nous avons exposé plus en détail et à un niveau moderne les questions de causalité en mécanique quantique. Un exposé plus approfondi et plus net de ces problèmes a permis de ramener à leurs justes proportions les discussions qui dans les années trente et quarante concernaient les fondements mêmes de la mécanique quantique. L'auteur a le sentiment très net que ces discussions ne présentent aujourd'hui qu'un intérêt purement historique.

En dehors de ces modifications ayant une portée de principe pour la compréhension de la mécanique quantique, l'exposé de plusieurs questions concrètes a été mis à jour et complété. On a développé la description de la diffusion par diffraction, ainsi que celle du modèle optique des particules. Nous donnons une étude des propriétés analytiques des matrices de diffusion et des pôles de Regge. Ces données permettent à tous ceux qui s'initient à la mécanique quantique de se préparer à l'étude de la théorie des champs quantifiés. On donne aussi un bref aperçu de la formulation de la mécanique quantique selon Feymann, utilisant une intégration fonctionnelle le long de trajectoires.

L'idée de base et l'esprit de ce cours sont restés les mêmes que dans les éditions précédentes : inculquer au débutant en mécanique quantique une conception juste de ses fondements physiques et de l'appareil mathématique utilisé, et à l'aide d'exemples simples montrer ses applications à divers domaines de la physique : théorie des corps solides, physique moléculaire et atomique, chimie quantique, optique (dans cette nouvelle édition on donne un problème simple d'optique non linéaire), magnétisme, théorie du noyau atomique, etc.

Les modifications que nous avons apportées à ce cours concernent non seulement l'élimination de conceptions périmées, mais la formulation plus précise de divers concepts et principes. De nombreux lecteurs ont largement contribué à ce travail de modernisation grâce à leurs remarques critiques et à leurs suggestions.

J'ai compris la nécessité de révision du cours général précisément en faisant un cours de mécanique quantique à la filiale à Doubna de la faculté des sciences physiques de l'Université de Moscou.

L'auteur a toujours accordé une importance primordiale à la méthodologie dont la déficience conduit l'esprit le plus brillant à un vulgaire pragmatisme. C'est pourquoi la méthodologie matérialiste est partout présente sous forme implicite ou explicite.

Au cours de ces dernières années ce cours a fait l'objet de traductions et d'additions en plusieurs langues, ce qui nous prouve que ce cours suscite toujours de l'intérêt. Je suis particulièrement sensible à la pensée que ce cours de mécanique quantique a contribué à la diffusion des connaissances en physique moderne parmi les étudiants de nombreux pays.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mes collègues, à mes étudiants et à toutes les personnes qui ont apporté leur concours au perfectionnement de ce livre.

D. Blokhintsev

INTRODUCTION

Au cours de ces dernières décennies la science des phénomènes atomiques a non seulement constitué l'un des plus importants domaines de la physique moderne, mais elle a trouvé de nombreuses applications dans la technique de nos jours.

Même un simple aperçu de ce remarquable domaine des phénomènes atomiques révèle aussitôt des particularités qui les distinguent grandement des phénomènes macroscopiques auxquels nous sommes habitués.

La première chose que nous remarquons dans le microcosme est l'a t o m i s m e. Les particules élémentaires les plus simples présentent des propriétés bien définies (charge, masse, etc.) qui sont exactement les mêmes pour toutes les particules d'une espèce donnée.

Cet atomisme est inconnu dans notre monde macroscopique. Tous les objets macroscopiques sont constitués par un très grand nombre de particules élémentaires. Les lois qui régissent les phénomènes à l'échelle macroscopique sont des lois propres aux grands ensembles de particules.

Ce serait donc une erreur de méthodologie que de considérer ces microparticules à l'instar des corps macroscopiques. Même le point matériel de la physique classique représente sous une forme abstraite et idéalisée non pas une microparticule, mais un modèle extrêmement réduit d'un corps macroscopique dont les dimensions sont petites devant les longueurs figurant dans le problème considéré.

L'atomisme du microcosme ne se réduit pas seulement à ce que les microparticules possèdent des propriétés bien déterminées. Il se manifeste aussi en ce qu'il existe une certaine mesure absolue du mouvement mécanique. Cette mesure absolue est la constante de Planck $\hbar = 1{,}05\cdot 10^{-27}$ erg·s. Elle joue un rôle primordial dans la mécanique des microparticules. Les physiciens ont longtemps ignoré la loi de transition entre la quantité et la qualité et voulaient interpréter les phénomènes atomiques dans le cadre des théories macroscopiques classiques. La découverte par Planck de la constante qui porte son nom a été le premier signe précurseur de l'inadmissibilité de transposer sans autre forme de

procès les conceptions du macrocosme au monde des phénomènes microscopiques.

Dans les années vingt de notre siècle de nouveaux faits expérimentaux ont contraint les physiciens à abandonner cette manière de voir. Il a été démontré que les électrons présentent des propriétés d'onde: en faisant passer un flux d'électrons à travers un corps cristallin, on observe sur l'écran une répartition des particules qui est analogue à celle de l'intensité des ondes d'une longueur convenable. Nous obtenons ainsi le phénomène de diffraction de microparticules, qui est totalement étranger à la mécanique classique. Il a été établi plus tard que ce phénomène est propre non seulement aux électrons, mais plus généralement à toutes les microparticules. C'est ainsi que fut découverte une loi absolument générale et nouvelle quant à son principe.

Sous de nombreux rapports le mouvement des microparticules ressemble plus à la propagation des ondes qu'au mouvement d'un point matériel le long d'une trajectoire. Le phénomène de diffraction est inconciliable avec l'idée du mouvement des microparticules le long de trajectoires. Aussi les principes de la mécanique classique, s'appuyant sur le concept primordial de trajectoire, s'avèrent inutilisables pour l'étude du mouvement de microparticules.

Le terme « particule » appliqué aux entités du microcosme évoque beaucoup plus d'analogies avec les points matériels de la physique classique qu'il n'en existe en réalité.

Il convient d'avoir bien en vue cette remarque chaque fois que pour raison de brièveté nous utiliserons le mot « particule » pour « microparticule ».

Il apparaît que la mécanique classique ne représente qu'une approximation qui n'est valable que pour l'étude du mouvement de corps massifs dans des champs variant lentement d'un point à un autre (champs macroscopiques). On peut alors considérer la constante de Planck $\hbar$ comme une quantité infiniment petite, et les effets de diffraction sont alors pratiquement inexistants. Lorsqu'on descend l'échelle des dimensions et qu'on pénètre dans le microcosme, la mécanique classique doit faire place à la mécanique quantique. Il s'ensuit que l'objet de la mécanique quantique est l'étude du mouvement des microparticules.

La mécanique quantique est une théorie statistique. Elle permet de prévoir par exemple la répartition que l'on doit observer sur une plaque photographique des impacts des électrons réfléchis par un cristal; mais en ce qui concerne le lieu d'impact de chaque électron on ne peut parler que de probabilité de déceler cet électron en tel endroit.

C'est la même situation qu'en mécanique statistique. Il existe cependant entre celle-ci et la mécanique quantique une très grande différence.

La mécanique statistique se base sur la mécanique de Newton qui admet la possibilité de décrire l'histoire de chacune des particules et donc de connaître la « biographie » de chacune d'entre elles.

A l'opposé de la mécanique statistique, la mécanique quantique moderne ne se fonde sur aucune théorie de quelque processus particulier que ce soit. Elle a pour tâche d'étudier les propriétés et les microprocessus individuels, en opérant avec des collectivités statistiques appelées ensembles. Ces ensembles statistiques sont caractérisés par des propriétés qu'elle a empruntées à la physique macroscopique classique (par exemple impulsion, énergie, coordonnées, etc.). Aussi lorsqu'on parle en mécanique quantique de la répétition d'un microphénomène, par exemple de la répétition d'une expérience, on n'a en vue que la reproduction des conditions *macroscopiques* dans lesquelles évolue le phénomène *microphysique*, ce qui revient à exiger la réalisation du même ensemble statistique.

Ainsi donc la mécanique quantique étudie les microparticules par rapport à des appareils de mesure macroscopiques, qui servent à caractériser ce qu'il est convenu d'appeler « l'état des particules », donc à définir l'ensemble statistique.

La mécanique quantique constitue une étape particulièrement importante du développement de la physique du XXe siècle. Son importance est devenue telle qu'elle sort du cadre scientifique pour s'introduire dans l'ingénierie. L'élaboration de la mécanique quantique témoigne de la puissance de la raison humaine qui a su démêler dans le chaos apparent des microphénomènes des lois aussi générales qu'élégantes.

CHAPITRE PREMIER

FONDEMENTS DE LA THÉORIE QUANTIQUE

§ 1. Energie et impulsion du quantum de lumière

Le développement de la mécanique quantique a été précédé de l'élaboration de la théorie quantique de la lumière. A la fin du XIXe siècle il pouvait sembler que dans la compétition des deux conceptions sur la nature de la lumière, corpusculaire et ondulatoire, c'était la conception ondulatoire sous la forme qu'elle prit dans la théorie de Maxwell qui l'emportait définitivement. Les expériences de Hertz sur la propagation des ondes électromagnétiques, celles de Lébédev sur l'existence d'une pression de radiation et d'autres données factuelles semblaient confirmer d'une manière indubitable le point de vue de Maxwell.

Mais le triomphe de la théorie électromagnétique n'était pas entier. Alors que tous les problèmes concernant la propagation de la lumière étaient parfaitement résolus par la théorie ondulatoire, plusieurs phénomènes importants relatifs à l'émission et à l'absorption de la lumière ne se laissaient absolument pas interpréter par cette théorie. Ainsi la loi de répartition de l'énergie dans le spectre du corps noir établie conformément à la théorie ondulatoire demeurait, malgré tous les efforts des théoriciens, en flagrante contradiction avec l'expérience et comportait en outre des contradictions propres.

En 1901 Max Planck établit une loi de répartition de l'énergie dans le spectre de rayonnement du corps noir en équilibre thermique, qui était conforme à l'expérience. C'est cette loi qui constitua le point de départ du développement de la théorie quantique. Cette loi se fonde sur l'hypothèse du caractère discret des processus d'émission et d'absorption de la lumière par la matière et admet donc que la lumière est émise ou absorbée par des portions finies appelées *quanta de lumière*.

L'énergie ε d'un quantum de lumière est proportionnelle à la fréquence des oscillations lumineuses ω et s'exprime par l'égalité

$$\varepsilon = \hbar\omega, \tag{1.1}$$

$\hbar = 1{,}05 \cdot 10^{-27}$ erg·s est la constante de *Planck*.

Après qu'Einstein eut démontré qu'il était nécessaire d'attribuer au quantum de lumière, en plus d'une énergie ε, une certaine impulsion

$p = \varepsilon/c$ dont la direction coïncide avec celle de la propagation de la lumière, la conception des quanta de lumière reçut sa forme définitive.

L'introduction du vecteur d'onde **k** dont les composantes sont

$$k_x = \frac{2\pi}{\lambda}\cos\alpha, \quad k_y = \frac{2\pi}{\lambda}\cos\beta, \quad k_z = \frac{2\pi}{\lambda}\cos\gamma,$$

λ étant la longueur d'onde, et $\cos\alpha$, $\cos\beta$, $\cos\gamma$ les cosinus directeurs de la normale à l'onde lumineuse, permet d'exprimer la formule de l'impulsion du quantum de lumière sous une forme vectorielle

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}. \tag{1.2}$$

Les formules (1.1) et (1.2) sont les équations fondamentales de la théorie quantique de la lumière; elles établissent des corrélations entre, d'une part, l'énergie ε et l'impulsion **p** d'un quantum de lumière et, d'autre part, entre la fréquence ω et la longueur d'onde λ d'une onde monochromatique plane dont la direction de propagation est déterminée par le vecteur **k** [1]).

Le sens profond de la théorie quantique de la lumière consiste non pas à considérer la lumière comme une sorte de gaz formé par des particules d'énergie ε et d'impulsion **p** (cette vue imagée, bien qu'utile, est trop limitative), mais bien en ce que tout échange d'énergie et d'impulsion entre des microsystèmes (électrons, atomes, molécules, etc.) et la lumière s'accompagne de la naissance d'un certain nombre de quanta de lumière et de la disparition d'autres.

Cette conception se laisse exprimer d'une manière quantitative exacte en appliquant les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion à tout système entrant en interaction avec la lumière (ou plus généralement avec un rayonnement électromagnétique quelconque). Afin de rendre notre exposé plus directement accessible, nous remplacerons le terme interaction par celui plus imagé de « collision ».

Désignons par E et $\mathbf{P}$ l'énergie et l'impulsion du système considéré avant sa collision avec un quantum de lumière, et par E' et $\mathbf{P}'$ ces mêmes grandeurs après collision; nous désignerons par $\hbar\omega$ et $\hbar\mathbf{k}$ l'énergie et l'impulsion du quantum de lumière avant collision, et par $\hbar\omega'$ et $\hbar\mathbf{k}'$ les valeurs de ces grandeurs après collision.

Le terme « collision » signifie ici que du fait de l'interaction l'énergie et l'impulsion d'une onde électromagnétique de fréquence ω et de direction **k** se sont trouvées diminuées respectivement de $\hbar\omega$ et de $\hbar\mathbf{k}$ (un quantum de lumière a disparu), tandis que l'énergie et l'impulsion d'une autre onde électromagnétique de fréquence ω' et de direction $\mathbf{k}'$ se sont accrues de $\hbar\omega'$ et de $\hbar\mathbf{k}'$ (un nouveau quantum de lumière est apparu); lorsque nous disons en termes métaphoriques qu'un quantum de lumière ($\hbar\omega$, $\hbar\mathbf{k}$) est entré en collision avec un système et a modifié son énergie et son impulsion

[1]) On admet que les formules (1.1) et (1.2) sont valables quelle que soit la fréquence ω; elles sont donc aussi bien applicables à la lumière visible qu'aux rayons γ. Aussi bien au lieu de dire un quantum de lumière, un quantum de rayons γ, etc., on dit tout simplement qu'on a à faire à des photons.

($\hbar\omega'$, $\hbar\mathbf{k}'$), nous utilisons un langage usuel pour décrire la collision de particules classiques.

Avec les notations adoptées, les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion s'écrivent sous la forme:

$$\hbar\omega + E = \hbar\omega' + E', \tag{1.3}$$

$$\hbar\mathbf{k} + \mathbf{P} = \hbar\mathbf{k}' + \mathbf{P}'. \tag{1.4}$$

Ces équations permettent de décrire trois processus fondamentaux: absorption, émission et diffusion de la lumière.

Lorsque $\omega' = 0$ (ce qui implique que $\mathbf{k}' = 0$) les équations (1.3) et (1.4) décrivent l'absorption d'un quantum de lumière $\hbar\omega$; lorsque $\omega = 0$ ($\mathbf{k} = 0$) ces mêmes équations déterminent l'émission d'un quantum de lumière $\hbar\omega'$.

Lorsque ω et ω' sont différents de zéro, ces équations concernent la diffusion de la lumière, le quantum ($\hbar\omega$, $\hbar\mathbf{k}$) se transforme en un quantum d'énergie $\hbar\omega'$ et d'impulsion $\hbar\mathbf{k}'$.

Les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion telles qu'elles sont écrites sous la forme (1.3) et (1.4) ne sont conformes ni à la conception corpusculaire, ni à la conception ondulatoire de la lumière et ne peuvent trouver d'interprétation dans le cadre de la physique classique.

Selon la théorie ondulatoire l'énergie d'un champ d'onde dépend non pas de la fréquence ω, mais de l'amplitude des ondes qui le constituent. Par ailleurs, on ne dispose d'aucune corrélation suffisamment générale entre l'amplitude d'une onde et la fréquence des oscillations qui permettrait de relier l'énergie d'un quantum isolé à l'amplitude de l'onde. Considérons un faisceau lumineux rencontrant sur son chemin une plaquette transparente. Une partie de la lumière incidente sera réfléchie et l'autre partie passera au travers de cette plaquette. Conformément à la théorie ondulatoire les amplitudes des ondes incidente, réfléchie et transmise doivent être différentes. Si nous essayons maintenant d'établir par un procédé quelconque une corrélation entre l'énergie des quanta ε et les amplitudes des ondes nous arriverons à la conclusion que dans ces trois faisceaux l'énergie des quanta est différente. Or selon (1.1) on ne peut modifier l'énergie des quanta sans que soit modifiée leur fréquence; cela signifie qu'une partie des quanta est d'une « couleur » différente de celle des quanta d'origine.

L'hypothèse selon laquelle l'énergie des quanta serait déterminée par l'amplitude conduirait à conclure que la couleur des faisceaux incident, réfléchi et transmis devrait être différente, fait que l'on n'observe jamais lorsqu'un faisceau lumineux traverse un corps transparent.

Il est tout aussi inadmissible de considérer les quanta de lumière comme des particules se trouvant quelque part dans l'espace et se comportant comme des « flotteurs » sur l'eau.

De par sa définition (équations (1.1) et (1.2)) le quantum de lumière est associé à une onde monochromatique plane, c'est-à-dire à un pro-

cessus périodique se reproduisant indéfiniment aussi bien dans le temps que dans l'espace. Admettre que le quantum se trouve localisé quelque part reviendrait à contester la parfaite périodicité de l'onde: lorsqu'une onde sinusoïdale est déformée de quelque manière que ce soit, ce n'est plus une seule onde, mais une superposition de plusieurs ondes sinusoïdales.

Donc si nous reconnaissons la validité des lois de conservation (1.3) et (1.4) nous sommes engagés à reconnaître que les conceptions classiques sont inaptes à décrire les phénomènes atomiques. La lumière manifestant simultanément des propriétés ondulatoires et corpusculaires, on aboutit à la conception de la dualité de la lumière.

La théorie quantique moderne du champ électromagnétique permet de tenir compte de cette dualité, mais cette théorie se situe en dehors du cadre de ce livre qui est consacré à la mécanique non relativiste des microparticules.

§ 2. Vérification expérimentale des lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion pour les quanta de lumière

Einstein a montré que la loi de conservation (1.3) permet d'interpréter les corrélations caractérisant l'effet photoélectrique que la physique classique n'arrivait pas à expliquer. Cet effet consiste dans l'émission d'électrons par les métaux soumis à l'action d'une lumière incidente [1]).

Les corrélations que l'on observe dans l'expérience excluent toute interprétation classique. L'expérience montre en effet que la vitesse des photoélectrons émis ne dépend que de la fréquence de la lumière ω (pour un métal donné), l'intensité de la lumière incidente ne déterminant que le nombre d'électrons émis par le métal dans l'unité de temps.

Aussi ingénieuses qu'aient été les idées des modèles conçus pour expliquer le phénomène, il n'en restait pas moins que, conformément à la loi de Newton, l'accroissement de la vitesse des électrons devait être proportionnel à la force appliquée. Or la force agissante est égale au produit de la charge e de l'électron par l'intensité $\mathcal{E}$ du champ de l'onde lumineuse (on peut négliger l'action du champ magnétique de l'onde). Il en résulte que la vitesse acquise par l'électron devrait être proportionnelle à $\mathcal{E}$ et son énergie à $\mathcal{E}^2$, donc à l'intensité de la lumière, ce qui n'est pas conforme à l'expérience. Ioffé et Dobronravov (1907) ont établi que l'effet photoélectrique se manifestait même lorsque l'intensité de la lumière incidente était faible et que l'émission des électrons se conformait aux lois de la statistique; d'où il apparaît que seul le nombre moyen d'électrons émis est proportionnel à l'intensité de la lumière incidente. En démontrant avec toute la rigueur nécessaire que l'énergie des électrons émis par effet photoélectrique ne dépend que de la fréquence de la lumiè-

[1]) Les corrélations qu'implique l'effet photoélectrique ont été initialement mises en évidence par A. Stolétov, W. Hallwachs, A. Righi.

re (et non de son intensité) R. Millikan (1916) a obtenu un résultat expérimental de la plus haute importance.

Ce résultat expérimental devient parfaitement évident dès qu'on applique à l'étude de l'effet photoélectrique la loi de conservation de l'énergie (1.3). Considérons le cas d'une lumière monochromatique de fréquence ω, tombant sur la surface d'une plaquette de métal. Puisqu'il faut dépenser un certain travail (que nous désignerons par χ et qui porte le nom de travail d'extraction des électrons du métal) pour extraire des électrons du métal, on doit poser que l'énergie initiale des électrons se trouvant dans le métal est égale à $-\chi$. Dans l'effet photoélectrique les quanta de lumière sont absorbés en totalité, ce qui signifie que $\hbar\omega' = 0$. Après absorption d'un quantum de lumière l'énergie E de l'électron devient égale à $m_0v^2/2$, m_0 étant sa masse et v sa vitesse hors du métal. Dans ces conditions l'équation (1.3) s'écrira [1]:

$$\hbar\omega - \chi = \frac{m_0 v^2}{2}. \tag{2.1}$$

C'est l'équation bien connue de l'effet photoélectrique établie par Einstein dès 1905.

Conformément à cette équation l'énergie d'un photoélectron $m_0v^2/2$ augmente linéairement avec la fréquence ω de la lumière incidente. Si on adopte en qualité de mesure de l'énergie de l'électron le potentiel V qui doit être appliqué pour stoper l'électron, soit $eV = m_0v^2/2$ (procédé utilisé par Millikan), la pente de la droite tracée en coordonnées (V, ω) doit être égale à $\hbar/e$. Connaissant la charge e de l'électron et la pente de la droite expérimentale, on arrive à déterminer la valeur de $\hbar$. Millikan a démontré que la valeur de $\hbar$ déterminée par ce procédé était la même que celle que l'on déduit de la théorie de l'émission du corps noir. Ce résultat démontre que l'application de l'équation (1.3) à l'étude de l'effet photoélectrique est parfaitement légitime.

Actuellement l'équation d'Einstein est une des équations fondamentales de la théorie des dispositifs électroniques.

La validité des équations (1.3) et (1.4) a été confirmée par les expériences de Compton (1922) portant sur la dépendance de la fréquence des rayons X diffusés avec l'angle de diffusion. Pour la diffusion des rayons X Compton utilisa des matériaux où les électrons sont faiblement attachés aux atomes (paraffine, graphite). Comme l'énergie des quanta de rayons X est grande, on pouvait négliger dans les calculs l'énergie de liaison des électrons dans les atomes (tout au moins celle des électrons des couches périphériques) et considérer les électrons comme des particules libres au repos. On peut donc poser que l'énergie initiale E et l'impulsion $\mathbf{P}$ des électrons sont égales à zéro.

---

[1]) L'équation (1.4) ne joue aucun rôle, puisqu'elle ne fait qu'affirmer que l'impulsion du quantum de lumière est transmise à l'échantillon de métal tout entier.

Puisqu'après collision avec un quantum de rayons X l'électron peut acquérir une très grande énergie, nous utiliserons dans nos calculs les formules de la théorie de la relativité, tenant compte de la variation de la masse des particules avec leur vitesse. Conformément à la théorie de la relativité, l'énergie cinétique d'un électron se déplaçant à une vitesse v est égale à

$$E' = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} - m_0 c^2, \tag{2.2}$$

où m_0 est la masse au repos de l'électron et c la vitesse de la lumière; l'impulsion de l'électron est alors égale à

$$\mathbf{P}' = \frac{m_0 \mathbf{v}}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \cdot \tag{2.3}$$

Portant ces valeurs dans (1.3) et (1.4) et tenant compte de ce que $E = 0$ et $\mathbf{P} = 0$, on obtient

$$\hbar\omega = \hbar\omega' + m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right), \tag{2.4}$$

$$\hbar\mathbf{k} = \hbar\mathbf{k}' + \frac{m_0 \mathbf{v}}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad \beta = \frac{v}{c} \cdot \tag{2.4'}$$

ω et $\mathbf{k}$ représentent respectivement la fréquence et le vecteur d'onde du rayonnement incident, tandis que ω' et $\mathbf{k}'$ représentent les mêmes grandeurs pour le rayonnement diffusé.

Il résulte immédiatement de l'équation (2.4) que $\omega > \omega'$. La longueur d'onde du rayonnement diffusé doit donc être plus grande que celle du rayonnement incident. Cette conclusion a été confirmée par les expériences de Compton, alors que selon la théorie classique la fréquence du rayonnement diffusé doit être égale à la fréquence du rayonnement incident (diffusion de Rayleigh).

Les équations (2.4) et (2.4') permettent de tirer une conclusion de grande importance: un électron ne peut que diffuser la lumière, sans pouvoir l'absorber. L'absorption totale d'un quantum de lumière imposerait que $\omega' = 0$ (de même que $\mathbf{k}' = 0$). Or l'équation (2.4') impliquerait alors que les vecteurs $\mathbf{k}$ et $\mathbf{v}$ doivent avoir même direction. L'équation (2.4') peut s'écrire alors sous forme scalaire

$$\hbar k = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \beta^2}} \cdot$$

En combinant cette équation avec l'équation (2.4) on trouve que dans le cas de l'absorption on devrait avoir

$$\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \beta^2}},$$

ce qui impose que $\beta = 0$ et donc $k = 0$. Ceci démontre l'impossibilité de l'absorption.

L'effet photoélectrique où un quantum est absorbé en totalité n'est possible que parce que l'électron est lié au métal: l'existence de cette liaison se manifeste par la nécessité de dépenser un travail χ pour extraire l'électron du métal, et c'est ce qui permet de transmettre au métal l'impulsion de l'électron.

Pour vérifier la validité des équations (2.4) Compton a déterminé la dépendance de la fréquence ω' du rayonnement diffusé avec l'angle de diffusion θ en utilisant le procédé suivant. Sur la fig. 1 la droite OA représente la direction de propagation du faisceau primaire de rayons X; la droite OC est la direction dans laquelle on observe les rayons X diffusés par les électrons. Le parallélogramme tracé sur la fig. 1 est utilisé pour représenter l'impulsion $\hbar\mathbf{k}$ du quantum incident comme la résultante de l'impulsion $\hbar\mathbf{k}'$ du quantum diffusé et de l'impulsion $\mathbf{P}'$ de l'électron. L'angle θ est l'angle de diffusion et α l'angle formé par l'impulsion du quantum primaire et l'impulsion de l'électron après collision (« électron de recul »). Pour établir une relation entre l'angle θ et l'énergie $\hbar\omega'$ du quantum diffusé on projette les grandeurs figurant dans l'équation (2.4′) sur deux axes OA et OB perpendiculaires entre eux. En remarquant que $|\mathbf{k}| = \omega/c$ et $|\mathbf{k}'| = \omega'/c$, on écrira

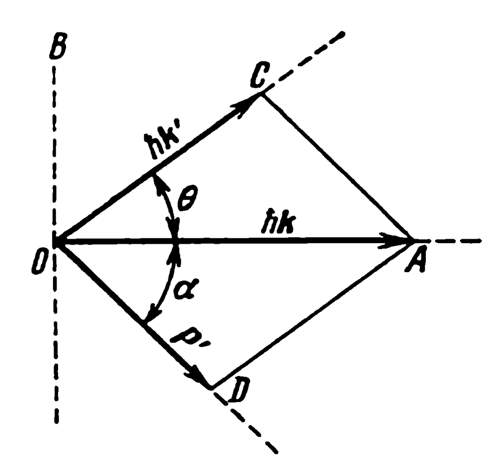


Fig. 1. Le parallélogramme de Compton

$$\frac{\hbar\omega}{c} = \frac{\hbar\omega'}{c}\cos\theta + \frac{m_0 v}{\sqrt{1-\beta^2}}\cos\alpha,$$

$$0 = \frac{\hbar\omega'}{c}\sin\theta - \frac{m_0 v}{\sqrt{1-\beta^2}}\sin\alpha.$$

En éliminant par des opérations algébriques simples β et l'angle α de ces équations, on obtient

$$\omega - \omega' = \frac{2\hbar}{m_0 c^2}\,\omega\omega'\sin^2\frac{\theta}{2}\cdot$$

Remplaçant ω par $2\pi c/\lambda$ et ω' par $2\pi c/\lambda'$ on trouve aisément la variation de longueur d'onde

$$\Delta\lambda = \frac{4\pi\hbar}{m_0 c}\sin^2\frac{\theta}{2}\cdot \qquad (2.5)$$

Cette formule a été établie par Compton. En faisant varier l'angle sous lequel était observé le rayonnement diffusé et en mesurant les variations

de la longueur d'onde $\Delta\lambda$, Compton et Wu ont pu confronter les résultats de l'expérience et de la théorie (2.5) et s'assurer de leur parfaite concordance.

Les expériences de Compton ont fourni une preuve directe de l'existence d'une impulsion des quanta de lumière, dont la valeur est déterminée par la formule (1.2).

Remarquons que les photographies prises à la chambre de Wilson permettent de déterminer la direction de propagation des quanta diffusés par effet Compton, ainsi que la trajectoire et l'énergie des électrons de recul; on peut donc observer, pour ainsi dire de visu, l'addition des impulsions d'un quantum de lumière et d'un électron, qui est illustrée par la fig. 1.

La grandeur $\Lambda = h/m_0c = 3{,}9 \cdot 10^{-11}$ cm figurant dans la formule (2.5) a reçu le nom de longueur d'onde de Compton. Cette longueur joue un rôle fondamental dans la théorie relativiste de l'électron, en tant qu'étalon des longueurs propres au microcosme. Connaissant la valeur de $\Delta\lambda$, la formule (2.5) permet de calculer la valeur de h; l'effet Compton constitue donc encore un procédé de détermination de h.

Les phénomènes dans lesquels la constante de Planck joue un rôle essentiel sont désignés sous le nom de phénomènes quantiques. Chacun de ces phénomènes peut être utilisé pour déterminer la valeur de la constante h.

Comme on pouvait s'y attendre un phénomène quantique ne saurait être interprété dans le cadre de la physique classique. La théorie classique, postulant la continuité de tout échange d'énergie entre un champ et un microsystème, impose que h soit égal à zéro et qu'aucune variation de fréquence ne doive se manifester lors de la diffusion de la lumière par les électrons libres (selon (2.5) $\Delta\lambda$ est proportionnelle à h). C'est précisément à cette conclusion qu'aboutissent les calculs effectués conformément à la théorie classique. Lorsqu'un électron est soumis à l'action d'un champ alternatif de fréquence ω, il subit des oscillations forcées à cette même fréquence ω. C'est ainsi que s'établissent des oscillations de fréquence ω d'une charge électrique e. Or les oscillations d'une charge électrique e donnent naissance à un champ alternatif de même fréquence (en vertu de la linéarité des équations de champ); il en résulte que le rayonnement diffusé a même fréquence que le rayonnement incident.

§ 3. Atomisme

Dans le microcosme on se trouve en présence de particules particulièrement simples, qu'on a convenu de désigner sous le nom de particules élémentaires.

Au cours de ces dernières décennies les recherches expérimentales sur accélérateurs ont mis en évidence tout un monde de particules élémentaires. La grande majorité de ces particules sont instables; en se désintégrant elles se transforment en fin de compte en des particules stables. On ne connaît en tout que cinq particules stables: le proton p, l'électron

e, le neutrino électronique ν_e, le neutrino muonique ν_μ et le photon γ. Si on prend en ligne de compte les antiparticules correspondantes $\tilde{p}$, $\tilde{e}$, $\tilde{\nu}_e$, $\tilde{\nu}_\mu$ (le photon n'a pas d'antiparticule) on dénombre donc en tout neuf particules stables.

On a indiqué dans le tableau 1 les caractéristiques d'un certain nombre de particules élémentaires douées d'une durée de vie relativement grande.

La masse, la charge et toutes les autres propriétés de tous les spécimens de particules d'une même espèce sont parfaitement identiques. Les seuls changements auxquels sont soumises les particules élémentaires et qui soient connus avec certitude en physique sont des transformations d'une sorte de particules en des particules d'une sorte différente. Lors de ces transformations les particules ou bien disparaissent en entier, ou bien prennent naissance en tant qu'entité.

Cela ne signifie cependant pas que les particules dites élémentaires soient dénuées de toute structure interne. Il ne subsiste actuellement aucun doute que les particules présentent une structure intime complexe [1]). La dénomination « élémentaire » ne fait que refléter le fait que dans un très grand nombre de phénomènes ces particules se comportent comme si elles étaient dénuées de structure tout en présentant certaines caractéristiques globales (masse, charge, spin, etc.).

Dans ce cours consacré à la mécanique quantique non relativiste nous n'aurons affaire qu'à des processus dans lesquels les variations d'énergie des particules sont beaucoup plus petites que leur énergie au repos $E_0 = mc^2$. Les processus donnant lieu à des transformations de particules élémentaires ou à leur excitation sortent du cadre de la mécanique quantique non relativiste [2]).

L'atomisme propre au microcosme et qui constitue son trait dominant ne concerne pas seulement les particules élémentaires. Les particules complexes constituées par des particules élémentaires (molécules, atomes, noyaux atomiques) manifestent également des propriétés atomistiques.

Ces propriétés sont déterminées par deux circonstances. La première est que *chaque sorte de particules complexes est formée de particules élémentaires bien déterminées* (par exemple, un atome d'hydrogène est constitué par un proton et un électron, le noyau d'uranium-238 comporte 92 protons et 146 neutrons). La seconde est que *l'état interne de toute particule complexe est discontinu*, ce qui veut dire que chaque particule complexe peut présenter une série d'états parfaitement déterminés; la transition d'un état à l'autre donne lieu à un changement discontinu. De ce fait seules certaines actions sont susceptibles de faire passer un système

---

[1]) Cf. § 136.

[2]) La masse au repos m_0 des photons et du neutrino est égale à zéro. Par conséquent ils se comportent à toutes les énergies comme des particules relativistes et ne peuvent être étudiés par les procédés de la mécanique quantique non relativiste. Le lecteur se rapportera au § 141 pour apprendre à connaître les limites de validité de la mécanique quantique.

Tableau 1

Caractéristiques des particules élémentaires

	Particules	Masse m, (meV)	Charge e	Spin (σ)	Vie moyenne (s)
Photon	γ	0	0	1	∞
Neutrino électronique	ν_e	0	0	1/2	∞
Neutrino muonique	ν_μ	0	0	1/2	∞
Electron	e	0,51	−1	1/2	∞
Muon	μ	105,66	−1	1/2	$2{,}20 \cdot 10^{-6}$
Pions	π^+	139,57	+1	0	$2{,}60 \cdot 10^{-8}$
	π^0	134,96	0	0	$0{,}84 \cdot 10^{-16}$
	π^-	139,57	−1	0	$2{,}60 \cdot 10^{-8}$
Kaons	K^+	493,71	+1	0	$1{,}24 \cdot 10^{-8}$
	K^-	493,71	−1	0	$1{,}24 \cdot 10^{-8}$
	K_S^0	497,70	0	0	$0{,}89 \cdot 10^{-10}$
	K_L^0	497,70	0	0	$5{,}18 \cdot 10^{-8}$
Proton	p	938,28	+1	1/2	∞
Neutron	n	939,57	0	1/2	918 ± 14
Λ-hypéron	Λ^0	1115,60	0	1/2	$2{,}58 \cdot 10^{-10}$
Σ-hypérons	Σ^+	1189,37	+1	1/2	$0{,}80 \cdot 10^{-10}$
	Σ^0	1192,48	0	1/2	$< 1 \cdot 10^{-14}$
	Σ^-	1197,35	−1	1/2	$1{,}48 \cdot 10^{-10}$
Ξ-hypérons	Ξ^-	1321,29	−1	1/2	$1{,}65 \cdot 10^{-10}$
	Ξ^0	1314,9	0	1/2	$2{,}96 \cdot 10^{-10}$
Ω-hypérons	Ω^-	1672,2	−1	3/2	$1{,}3 \cdot 10^{-10}$
ψ-particules	ψ_1	3095	0	1	$0{,}9 \cdot 10^{-20}$
	ψ_2	3684	0	1	$0{,}3 \cdot 10^{-20}$

complexe d'un état de plus faible énergie, dit état normal, dans un état adjacent, dit état « excité ».

Dans le cas où l'énergie de l'action exercée est trop faible pour faire passer le système de l'état normal à l'état excité, le système se retrouvera dans son état initial (état normal) dès que l'action exercée aura cessé. Par conséquent lorsque les systèmes atomiques sont soumis à des actions externes, ils disposent d'une large marge soit pour subsister dans l'état qui était le leur avant l'action, soit pour passer dans des états différents, mais bien définis. C'est précisément le caractère discontinu des changements de l'état des systèmes atomiques complexes qui est à l'origine de ce que les chimistes étaient amenés à considérer les atomes comme indivisibles et que les physiciens les assimilaient à des points matériels invariables dans leurs théories cinétiques. Cette invariabilité et cette indivisibilité des atomes subsistent tant que l'intensité des actions externes reste inférieure à celle qui rend possible le passage de la particule complexe à un des états énergétiques voisins.

Cette identité de caractère des particules élémentaires et la discontinuité des états dans lesquels peuvent se trouver les particules complexes font que les particules du microcosme manquent « d'individualité ». Les propriétés caractéristiques d'un électron ou d'un atome d'hydrogène, par exemple, ne sont pas affectées par les événements auxquels ils ont participé.

Les systèmes macroscopiques restent généralement marqués par les événements antérieurs, et ce d'autant plus qu'ils sont plus complexes.

La discontinuité des états d'un système microscopique peut être révélée par l'expérience. Franck et Hertz (1913-1916) faisaient passer un flux d'électrons, donc un courant électrique, à travers des vapeurs de mercure. Ils ont constaté que selon l'énergie des électrons l'intensité de courant présentait des maximums et des minimums (fig. 2).

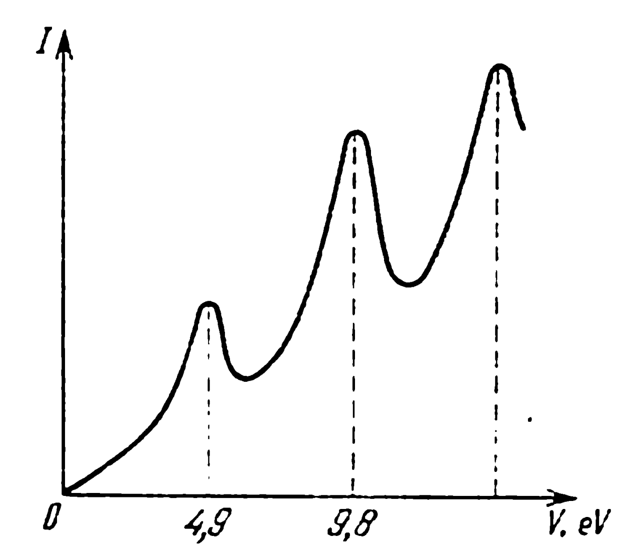


Fig. 2. Résultats de mesure de l'expérience classique de Franck et Hertz

Tant que l'énergie des électrons est inférieure à 4,9 eV le flux électronique passe à travers la vapeur sans perte d'énergie et l'intensité de courant croît avec la tension appliquée; en fait lorsqu'un électron entre en collision avec un atome de mercure il se produit bien un certain échange d'énergie; mais comme la masse de l'atome de mercure est beaucoup plus grande que celle de l'électron et que la collision est élastique, cet échange d'énergie est négligeable. Dès que l'énergie atteint le seuil de 4,9 eV l'intensité de

courant commence à diminuer, parce que les électrons commencent à dissiper leur énergie dans leurs collisions avec les atomes de mercure, dont l'état intérieur s'en trouve modifié.

Ce résultat expérimental démontre la discontinuité des valeurs que peut assumer l'énergie interne d'un atome de mercure: *l'état énergétique d'un atome de mercure le plus proche de l'état normal se situe dans l'échelle des énergies* 4,9 eV *au-dessus de l'origine.*

Stern et Gerlach sont parvenus à démontrer que le moment cinétique des atomes ne peut assumer, à l'instar de l'énergie, que certaines valeurs discrètes. Les expériences de Stern et Gerlach (1921) avaient pour objectif la mesure du moment magnétique des atomes. Celui-ci est déterminé par l'existence de courants électriques intra-atomiques, et comme ces courants résultent du mouvement d'électrons, il existe une corrélation entre le moment magnétique de l'atome et son moment cinétique. L'étude de cette corrélation fait l'objet des §§ 53 et 64. L'expérience de Stern et Gerlach consistait à faire passer un étroit faisceau d'atomes à travers un champ magnétique non homogène. Un atome, de moment magnétique $\mathfrak{M}$, placé dans un champ magnétique d'intensité $\mathcal{H}$, acquiert une énergie potentielle

$$U = -\mathfrak{M}\mathcal{H} = -\mathfrak{M}\mathcal{H}\cos\alpha,$$

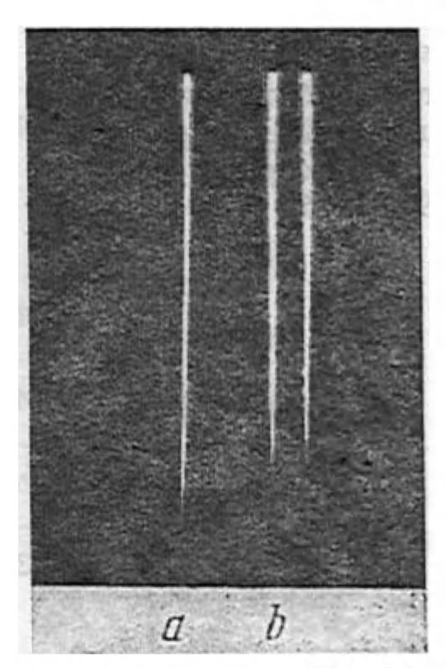


Fig. 3. Subdivision d'un faisceau d'atomes de sodium sous l'action d'un champ magnétique appliqué:
a — en l'absence de champ magnétique, *b* — en présence d'un champ magnétique

α étant l'angle formé par la direction du champ et celle du moment magnétique de l'atome. Lorsque le champ magnétique n'est pas homogène (l'intensité varie le long de l'axe OZ), l'atome se trouve soumis à une force

$$F = -\frac{\partial U}{\partial z} = \mathfrak{M}\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial z}\cos\alpha.$$

Le gradient de champ était perpendiculaire au faisceau atomique, de sorte que la force F faisait dévier les atomes de leur trajectoire initiale. Si toutes les orientations du moment magnétique étaient également possibles (valeurs arbitraires de α), comme le laissent prévoir les conceptions de la physique classique, la force F pourrait prendre toute valeur comprise entre $-\mathfrak{M}\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial z}$ et $+\mathfrak{M}\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial z}$. Différents atomes auraient été différemment déviés et on aurait observé sur l'écran interceptant le flux atomique une image floue de la fente limitant le faisceau. En réalité on observe deux images parfaitement nettes de cette fente (fig. 3). Ce résultat expérimental montre que le moment magnétique de l'atome ne peut prendre que deux orientations discrètes: $\cos\alpha = \pm 1$. Les calculs montrent d'autre part que la valeur de la déflexion subie par les faisceaux

atomiques correspond à une valeur du moment magnétique $\mathfrak{M}$ des atomes égale à:

$$\mathfrak{M}_B = \frac{eh}{2\mu c} = 9 \cdot 10^{-21} \text{ erg/G},$$

où e est la charge de l'électron, μ sa masse, c la vitesse de la lumière. Un calcul théorique de Bohr, basé sur la théorie quantique élémentaire, a fourni la même valeur de cette grandeur, que l'on désigne sous le nom de magnéton de Bohr. Le magnéton de Bohr est pour ainsi dire le quantum du moment magnétique.

Le phénomène découvert par Stern et Gerlach est appelé quantification spatiale, étant donné qu'il s'agit du caractère discret des orientations du moment magnétique par rapport au champ magnétique. En se référant à la corrélation déjà mentionnée entre le moment cinétique et le moment magnétique, on peut affirmer que les expériences de Stern et Gerlach établissent également la discontinuité des valeurs possibles du moment cinétique.

Nous verrons plus loin (ch. X) que le moment magnétique des atomes qui a été observé par Stern et Gerlach est déterminé non pas par le mouvement orbital (comme on le pensait à l'époque), mais par le moment magnétique propre de l'électron [1]).

En nous plaçant sur un plan général, qui est celui qui nous intéresse pour le moment, on dira que les expériences de Stern et Gerlach démontrent que le moment magnétique d'un atome ne peut prendre que des valeurs discrètes, quantifiées. Ces expériences apportent donc une nouvelle preuve de la discontinuité des états dans lesquels peut se trouver un atome.

Il importe de remarquer que le caractère discret des états atomiques joue un rôle essentiel dans des phénomènes d'un genre tout différent. Conformément aux principes généraux de la mécanique statistique classique l'énergie moyenne par degré de liberté d'un système se trouvant dans un état d'équilibre à une température T, vaut $1/2\ kT$, k étant la constante de Boltzmann, $k = 1{,}38 \cdot 10^{-16}$ erg/deg. Il en résulte, par exemple, que pour un gaz monoatomique l'énergie moyenne par atome est égale à $3/2\ kT$ et la capacité thermique à $3/2\ k$. Ce résultat théorique concorde bien avec l'expérience. Or la théorie postule implicitement que l'atome peut être assimilé à un point matériel disposant de trois degrés de liberté (correspondant aux trois coordonnées de son centre de gravité). Il est cependant bien connu que l'atome d'hélium, par exemple, est constitué de trois particules — un noyau et deux électrons. Nous admettons que ces électrons ne peuvent ni recevoir ni céder de l'énergie et ne participent donc pas à l'établissement de l'équilibre thermique dans

[1]) Cette remarque concerne les premières expériences de Stern et Gerlach, où on utilisait des atomes H et Ag à l'état normal. Dans le cas général le moment magnétique d'un atome résulte aussi bien du mouvement orbital des électrons que de leur moment magnétique propre.

le gaz. La mécanique classique ne peut justifier cette hypothèse, puisque selon ses conceptions, s'il existe un mouvement constant d'énergie E, un autre mouvement d'énergie peu différente de E est également possible; il résulte de ce raisonnement que lors des collisions d'atomes leurs électrons doivent recevoir ou céder de l'énergie, et de ce fait prendre part à l'établissement d'une équipartition de l'énergie. Du point de vue de la théorie quantique l'atome peut fort bien être assimilé dans une très large mesure à une masse ponctuelle ne disposant que de trois degrés de liberté. Selon la théorie quantique il faut disposer d'une énergie finie ΔE pour faire passer l'atome de son état normal à un état excité adjacent. Par conséquent si $\Delta E \gg 3/2\ kT$, les électrons ne seront pas excités lors des collisions de leurs atomes et ceux-ci se comporteront comme des points matériels « solides ». Les degrés de liberté internes sont alors « gelés ».

Depuis l'époque où furent réalisées ces expériences, les preuves expérimentales du caractère discontinu des états des systèmes atomiques ont proliféré.

C'est notamment l'étude du noyau atomique qui a apporté de nombreux faits nouveaux. Il a été établi que les noyaux atomiques disposent eux aussi d'un système de niveaux discrets. La fig. 4 représente la relation entre les sections efficaces d'interaction des neutrons et d'un noyau d'oxygène et l'énergie des neutrons. La courbe illustrant cette relation présente

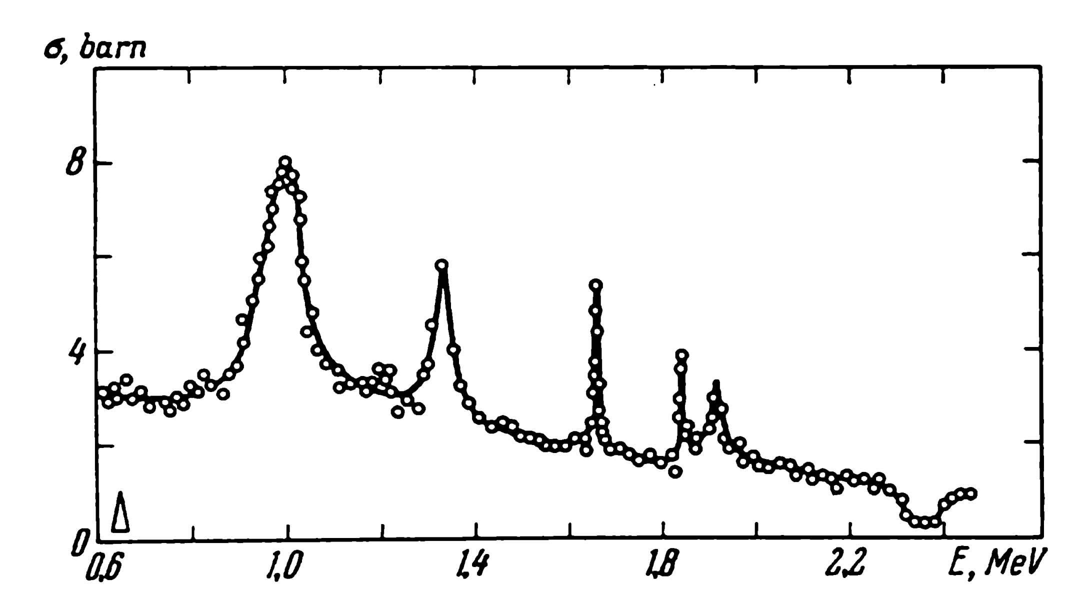


Fig. 4. Pics de résonance résultant de l'interaction de neutrons avec un noyau d'oxygène O^{16}

des pics de résonance bien résolus, correspondant à des énergies définies, ce qui témoigne de l'existence dans le noyau de niveaux d'énergie discrets.

Actuellement on connaît bien les effets de résonance dans les particules élémentaires. Ces effets de résonance témoignent de l'existence de

niveaux discrets dans les particules élémentaires. La fig. 5 donne un exemple de l'effet de résonance se manifestant dans la diffusion de mésons π par des protons.

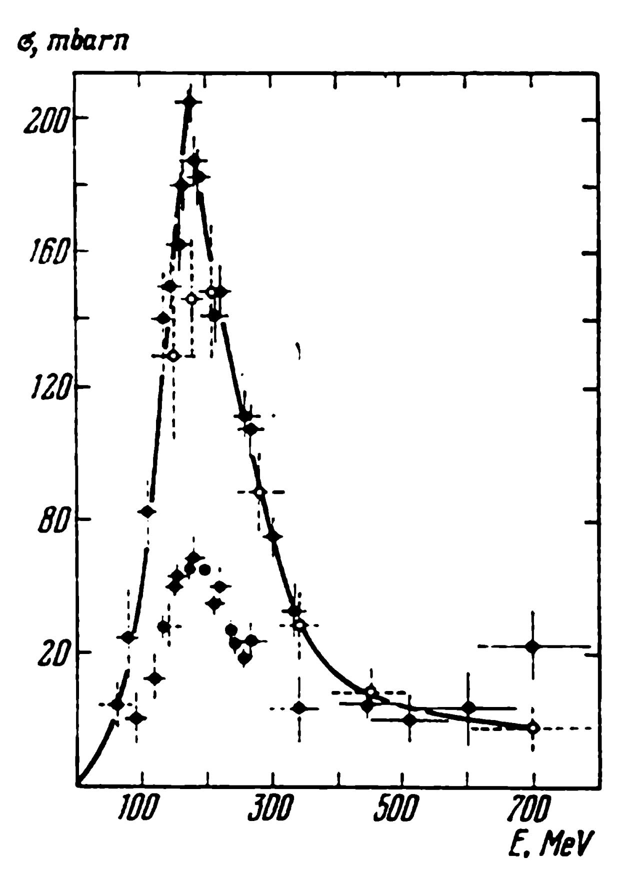


Fig. 5. Section d'interaction totale de mésons π avec des nucléons.
La résonance des mésons $\pi+$ se situe dans la gamme d'énergies des mésons π voisine de 200 MeV

§ 4. Théorie de Bohr

Pour arriver à une description des caractéristiques discontinues des systèmes atomiques considérés ci-dessus, Bohr a entrepris de modifier la mécanique classique en incorporant la constante de Planck à la loi de mouvement. Bohr partit de l'hypothèse selon laquelle de tous les mouvements admis par la mécanique classique seul un nombre limité de mouvements bien définis peuvent se produire dans les systèmes atomiques. Il formula un procédé spécial de sélection de ces mouvements, que nous omettrons de préciser. Ce procédé lui permit de déterminer les valeurs possibles de l'énergie d'un atome d'hydrogène; mais ce procédé s'est avéré inapplicable aux systèmes atomiques plus complexes (l'atome He par exemple). Appliquée à l'énergie de l'atome, l'hypothèse ou postulat de Bohr signifiait que l'énergie E de l'atome ne peut prendre que des valeurs quantifiées, discrètes

$$E = E_1, E_2, \ldots, E_n, \ldots, E_m, \ldots \tag{4.1}$$

Nous verrons dans ce qui suit que la théorie moderne se passe de ce postulat et considère qu'en général le caractère discret des états ne caractérise pas nécessairement un système quantique. Cependant pour un certain nombre de phénomènes le postulat de Bohr reste encore valable, car dans ces cas particuliers il peut être considéré comme une expression correcte des faits expérimentaux.

Le postulat de Bohr est en contradiction avec la théorie classique de rayonnement, étant donné que selon cette théorie un atome excité doit rayonner sans discontinuer et de ce fait son énergie peut prendre des valeurs intermédiaires de celles des niveaux d'énergie permis. C'est pour cette raison que Bohr adopta le point de vue quantique (cf. § 1) selon lequel l'énergie est rayonnée par portions discrètes — les quanta de lumière. En combinant la loi de conservation de l'énergie avec le postulat de Bohr relatif au caractère discret des états de l'atome, on arrive à la loi énoncée par Bohr reliant les fréquences ω_{mn} des rayonnements qu'un atome peut émettre ou absorber (spectre atomique) aux niveaux quantiques E_n propres à cet atome [1])

$$\hbar\omega_{mn} = E_m - E_n. \tag{4.2}$$

Cette équation est précisément la *loi de conservation de l'énergie dans les processus d'émission et d'absorption de la lumière*; dans la théorie primitive de Bohr elle représentait l'un de ses postulats («règle des fréquences»). En divisant les deux membres de (4.2) par la constante de Planck on constate que les fréquences du rayonnement émis ou absorbé par les systèmes quantiques se laissent toujours représenter sous la forme d'une différence de deux fréquences

$$\omega_{mn} = \omega_m - \omega_n, \quad \omega_m = \frac{E_m}{\hbar}, \quad \omega_n = \frac{E_n}{\hbar}. \tag{4.3}$$

Celles-ci sont appelées termes spectraux. Bien avant la théorie de Bohr, Ritz a établi de façon purement empirique que les fréquences atomiques observées peuvent être présentées sous forme de différences de termes («principe de combinaison» de Ritz). On peut donc considérer (4.3) comme l'expression mathématique de la règle empirique de Ritz.

Le principe de combinaison de Ritz nous révèle une contradiction fondamentale entre la théorie classique et les données expérimentales. Si l'électron fait partie de l'atome il est en état de mouvement périodique ou quasi périodique. Dans le cas simple d'un mouvement unidimensionnel, sa coordonnée $x(t)$ peut être développée en série de Fourier

$$x(t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} x_n \cdot e^{i\omega_n t}, \tag{4.4}$$

[1]) Dans le cas d'absorption on pose dans (1.3): $\omega' = 0$, $E' = E_m$, $E = E_n < E_m$, $\omega = \omega_{mn}$, et dans le cas de l'émission: $\omega' = \omega_{mn}$, $E' = E_n$, $E = E_m$, $\omega = 0$.

avec $\omega_n = n\omega_1$, où ω_1 est la fréquence fondamentale et ω_n la fréquence du $(n - 1)$-ième harmonique. L'intensité I_n du rayonnement de fréquence ω_n est déterminée par l'amplitude du $(n - 1)$-ième harmonique, c'est-à-dire par la grandeur x_n (cf. § 87). Selon la théorie classique les fréquences forment une suite telle que

$$\omega = \omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_n, \ldots \tag{4.5}$$

Les intensités I_n et les amplitudes x_n correspondantes peuvent être écrites de manière analogue. Cette conséquence généralisée de la théorie classique est en contradiction flagrante avec le principe empirique de Ritz, puisque selon ce principe les fréquences mesurées sont toujours définissables par deux nombres n et m (numéros des termes) [1]; par conséquent dans la suite doivent figurer non pas les fréquences, mais les termes spectraux $(\omega_n = E_n/\hbar)$; quant aux fréquences elles se laissent disposer dans une matrice telle que

$$\omega = \begin{vmatrix} 0 & \omega_{12} & \omega_{13} & \ldots & \omega_{1n} & \ldots \\ \omega_{21} & 0 & \omega_{23} & \ldots & \omega_{2n} & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \omega_{m1} & \omega_{m2} & \omega_{m3} & \ldots & \omega_{mn} & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix}. \tag{4.6}$$

Les intensités I_{mn} correspondantes (et les amplitudes x_{mn} des oscillations) forment des matrices analogues.

Cette contradiction peut être levée en postulant que chacune des fréquences ω_{mn} est une fréquence fondamentale correspondant à son propre degré de liberté. L'atome serait donc comparable à un piano, et chacun de ses degrés de liberté correspondrait à une touche. On devrait admettre alors l'existence d'un nombre énorme, en fait illimité, de degrés de liberté, ce qui rendrait encore plus flagrante la contradiction entre les données factuelles et les prévisions de la mécanique classique sur la chaleur spécifique atomique.

Remarquons pour conclure que bien que la théorie de Bohr permette, dans le cas particulièrement simple de l'atome d'hydrogène, de déterminer les fréquences ω_{mn}, donc le spectre de cet atome, elle ne fournit aucune information relative aux intensités I_{mn} des radiations de ces fréquences et aux coefficients d'absorption correspondants. La théorie de Bohr se heurte à des difficultés en principe insurmontables dans le calcul de ces intensités. Seules des estimations qualitatives ont pu être faites. Le calcul par la théorie de Bohr des spectres d'atomes plus complexes

---

[1]) Si le système considéré dispose de f degrés de liberté, chaque terme $\omega_n = E_n/\hbar$ sera caractérisé par un groupe de nombres $(n_1, n_2, \ldots, n_f)$, tandis que les fréquences des radiations émises le seront par deux groupes de nombres: $(n_1, n_2, \ldots, n_f)$ et $(m_1, m_2, \ldots, m_f)$.

s'est également heurté à des difficultés de principe qui n'ont pu être surmontées que par la mécanique quantique.

En 1927 Heisenberg proposa de considérer toutes les grandeurs caractérisant les mouvements intra-atomiques comme des matrices (du type (4.6)). Dans cette nouvelle approche la coordonnée et l'impulsion de l'électron sont représentées par les matrices x_{mn} et p_{mn}. En suivant cette voie Heisenberg aboutit à la célèbre «relation d'incertitude» et détermina les valeurs convenables des termes de systèmes quantiques simples. La mécanique de Heisenberg qui reçut le nom de mécanique matricielle fusionna bientôt avec une autre approche, l'approche ondulatoire qui était développée par Louis de Broglie et Schrödinger.

§ 5. Théorie quantique élémentaire de rayonnement

Une théorie élémentaire de rayonnement basée sur les conceptions quantiques a été élaborée par Einstein. Cette théorie est à un certain point phénoménologique [1]). Néanmoins elle permet, s'appuyant sur les acquis de la mécanique quantique moderne, de trancher les questions de l'intensité de rayonnement et de l'absorption de la lumière.

Du point de vue quantique l'intensité de l'émission ou de l'absorption d'un rayonnement électromagnétique se définit par la probabilité de transition de l'atome considéré d'un état à un autre. Le problème du calcul des intensités se ramène au calcul de ces probabilités.

Considérons deux états d'un système quelconque, un atome par exemple. En désignant l'un de ces états par m et l'autre par n, l'énergie du premier sera E_m et celle du second E_n. Posons pour fixer les idées que $E_m > E_n$, de sorte que l'état m correspond à un niveau quantique E_m situé plus haut dans l'échelle des énergies que le niveau E_n de l'autre état.

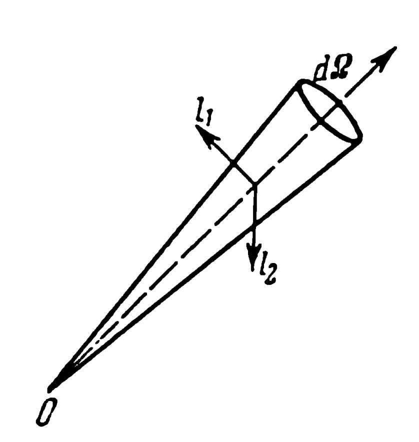


Fig. 6. Schéma utilisé pour le calcul des caractéristiques d'émission.

$\mathbf{l}_1$ et $\mathbf{l}_2$ sont deux directions de polarisation indépendantes

L'expérience montre que le système peut passer spontanément de l'état supérieur m à l'état inférieur n avec émission d'un quantum de lumière $\hbar\omega = E_m - E_n$, dont la fréquence est $\omega = \frac{E_m - E_n}{\hbar}$; ce quantum de lumière se caractérise par ailleurs par une polarisation bien définie et se propage à l'intérieur de l'angle solide $d\Omega$ (fig. 6). Pour une direction de propagation donnée, la polarisation, quelle qu'elle soit, peut être représentée sous la forme d'une somme de deux polarisations $\mathbf{l}_1$ et $\mathbf{l}_2$, indépendantes et mu-

[1]) Les hypothèses avancées par Einstein trouvent leur pleine justification dans l'électrodynamique quantique moderne (cf. A. Akhieser, V. Berestetzky, *Electrodynamique quantique*, Moscou, 1969 (en russe)).

tuellement perpendiculaires. Le quantum émis de la transition $E_m \to E_n$ peut présenter soit la polarisation $\mathbf{l}_1$, soit la polarisation $\mathbf{l}_2$. Nous indiquerons la polarisation des quanta émis par l'indice α ($\alpha = 1, 2$). La probabilité de transition $m \to n$ par unité de temps (1 s) s'accompagnant de l'émission dans un angle solide $d\Omega$ d'un quantum de fréquence $\omega = \frac{E_m - E_n}{\hbar}$ et de polarisation α, s'écrit

$$dW'_r = a^n_{m\alpha}\, d\Omega. \qquad (5.1)$$

Cette probabilité est appelée probabilité de transition spontanée. Dans la théorie classique une telle transition correspond à l'émission d'un oscillateur excité.

Si l'atome est placé dans un champ de rayonnement, celui-ci peut exercer son action sur l'atome de deux manières différentes. D'une part l'atome peut absorber le rayonnement et passer d'un état énergétique inférieur n à un état supérieur m; nous désignerons par dW_a la probabilité de cette transition par unité de temps. D'autre part si l'atome se trouve déjà dans l'état excité m, le rayonnement peut faciliter sa transition à l'état inférieur n, augmentant la probabilité d'émission d'un quantum d'une quantité dW''_r. Nous désignerons cette probabilité supplémentaire sous le nom de probabilité de transition induite (ou stimulée). On trouve dans la théorie classique un exemple d'un comportement analogue à celui de ces deux types de transition; en effet, un oscillateur soumis à l'action d'un rayonnement externe peut soit absorber ce rayonnement soit rayonner de l'énergie, suivant le rapport de la phase de ses oscillations à la phase de l'onde de lumière incidente.

Il résulte de ces considérations que la probabilité de rayonnement totale est égale à

$$dW_r = dW'_r + dW''_r .$$

Selon l'hypothèse d'Einstein la probabilité d'absorption dW_a et la probabilité d'émission stimulée sont proportionnelles au nombre de quanta de lumière de la sorte qui participe aux processus d'absorption ou d'émission dont il s'agit dans le cas considéré. Il importe donc de déterminer ce nombre.

En général, le rayonnement en cause peut ne pas être monochromatique et avoir une direction de propagation et une polarisation arbitraires. Pour préciser le caractère du rayonnement nous introduirons la grandeur $\rho_\alpha(\omega, \Omega)\, d\omega\, d\Omega$ représentant la densité d'énergie d'un rayonnement se propageant dans les limites d'un angle solide $d\Omega$, ayant une polarisation α et dont la fréquence est comprise entre ω et $\omega + d\omega$. Comme l'énergie d'un quantum vaut $\hbar\omega$, le nombre de quanta dont la fréquence est comprise

entre ω et $\omega + d\omega$, dont la polarisation est α et qui se propagent dans un angle solide $d\Omega$, est égal à (par cm³):

$$\frac{\rho_\alpha(\omega, \Omega)\, d\omega\, d\Omega}{h\omega}.$$

Etant donné la relation de proportionnalité entre le nombre de quanta et les probabilités d'absorption et d'émission stimulée, postulée ci-dessus on posera

$$dW_a = b^m_{n\alpha}\, \rho_\alpha(\omega, \Omega)\, d\Omega, \tag{5.2}$$

$$dW_r'' = b^n_{m\alpha}\, \rho_\alpha(\omega, \Omega)\, d\Omega. \tag{5.3}$$

Les grandeurs $a^n_{m\alpha}$, $b^m_{n\alpha}$, $b^n_{m\alpha}$ sont appelées coefficients différentiels d'Einstein. Ils ne dépendent que de la nature des systèmes rayonnant ou absorbant la lumière et leurs valeurs peuvent être calculées par les procédés de la mécanique quantique (cf. § 88). On peut cependant formuler quelques considérations générales sur les propriétés de ces coefficients, sans qu'il soit nécessaire de les calculer.

Déterminons les conditions requises pour assurer l'équilibre entre l'émission et l'absorption d'un rayonnement. Désignons par n_m le nombre d'atomes se trouvant à l'état excité m, et par n_n le nombre d'atomes occupant le niveau inférieur. Le nombre de quanta de lumière, émis par seconde du fait de transitions $m \to n$, est alors égal à

$$n_m\,(dW_r' + dW_r''),$$

et le nombre de quanta absorbés par seconde du fait de transitions $n \to m$ est

$$n_n dW_a.$$

A l'équilibre le nombre d'actes d'absorption doit être égal au nombre d'actes d'émission, soit

$$n_n dW_a = n_m\,(dW_r' + dW_r'').$$

En remplaçant dans cette égalité dW_r' par son expression (5.1), dW_a et dW_r'' par les expressions (5.2) et (5.3), on obtient après élimination de $d\Omega$:

$$n_n\, b^m_{n\alpha}\, \rho_\alpha(\omega, \Omega) = n_m \left[b^n_{m\alpha}\, \rho_\alpha(\omega, \Omega) + a^n_{m\alpha}\right] \tag{5.4}$$

(avec $\omega = \omega_{mn}$).

Supposons que nous ayons affaire à un équilibre thermique. Les nombres d'atomes correspondant aux différents états seront alors fonctions de la température T. Sera également fonction de la température la densité de rayonnement $\rho(\omega, \Omega)$. Celle-ci est alors la densité du rayonnement se trouvant en équilibre à la température T avec le corps matériel; c'est donc la densité du rayonnement noir.

Il est bien connu que les propriétés du rayonnement noir sont indépendantes des propriétés concrètes du corps avec lequel il se trouve en

équilibre. Donc toutes les conclusions pouvant être tirées de l'étude du rayonnement noir doivent avoir une validité générale. C'est précisément cette circonstance qu'utilisa Einstein pour établir la forme générale des corrélations existant entre les coefficients $a^n_{m\alpha}$, $b^m_{n\alpha}$, $b^n_{m\alpha}$.

La corrélation entre les nombres d'atomes se trouvant dans des états différents peut être établie par la statistique. En règle générale à un niveau quantique E_n correspondent plusieurs états distincts du système quantique (cf. § 51). Le nombre f_n de ces différents états est appelé poids statistique ou degré de dégénérescence.

Conformément à la répartition canonique, qui est également valable pour les systèmes classiques et les systèmes quantiques, le nombre N_n d'atomes se trouvant dans des états d'énergie E_n est donné par

$$N_n = \text{const}\cdot f_n e^{-\frac{E_n}{kT}}, \tag{5.5}$$

où k est la constante de Boltzmann. Pour déterminer le nombre d'atomes se trouvant dans un état donné d'énergie E_n, on utilise la même loi de répartition et on trouve

$$n_n = \frac{N_n}{f_n} = \text{const}\cdot e^{-\frac{E_n}{kT}}. \tag{5.5'}$$

En portant les expressions de n_n et de n_m données par (5.5′) dans (5.4) et en éliminant dans le résultat obtenu la constante commune, il vient

$$e^{-\frac{E_n}{kT}} b^m_{n\alpha}\rho_\alpha(\omega, \Omega, T) = e^{-\frac{E_m}{kT}}\left[b^n_{m\alpha}\rho_\alpha(\omega, \Omega, T) + a^n_{m\alpha}\right]. \tag{5.6}$$

On remarquera que nous avons fait figurer dans l'expression de ρ la température, puisqu'à l'équilibre thermique la densité d'équilibre de raynnement dépend de la température. Lorsque $T \to \infty$, la densité de rayonnement doit devenir infiniment grande $\rho \to \infty$.

Avec $T \to \infty$, l'expression (5.6) se réduit à

$$b^m_{n\alpha} = b^n_{m\alpha}. \tag{5.7}$$

Partant de cette importante corrélation et en remarquant que $E_m - E_n = \hbar\omega$, on tire de (5.6)

$$\rho_\alpha(\omega, \Omega, T) = \frac{a^n_{m\alpha}}{b^n_{m\alpha}} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \tag{5.8}$$

Pour déterminer le rapport $a^n_{m\alpha}/b^n_{m\alpha}$ Einstein a ingénieusement profité de ce qu'à haute température où $kT \gg \hbar\omega$ la formule quantique (5.8) de la densité de rayonnement à l'équilibre doit se ramener à la formule classique de Rayleigh-Jeans. En effet, en physique classique, on établit la

formule de la densité de rayonnement à l'équilibre en postulant que l'énergie d'un rayonnement de fréquence ω peut être aussi petite que l'on veut. D'autre part, selon la théorie quantique l'énergie minimale de ce rayonnement est égale à $\hbar\omega$. Donc si $kT \gg \hbar\omega$, on peut considérer que la quantité $\hbar\omega$ est petite, et la principale prémisse de la théorie classique sera assurée. En posant dans (5.8) $\frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1$ et en développant $e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}$ en série, on obtient

$$\rho_\alpha(\omega, \Omega, T) = \frac{a^n_{m\alpha}}{b^n_{m\alpha}} \frac{kT}{\hbar\omega}. \tag{5.9}$$

D'autre part la formule classique de Rayleigh-Jeans de la densité de rayonnement à l'équilibre s'écrit:

$$\rho_\alpha(\omega, \Omega, T) = \frac{\omega^2}{8\pi^3 c^3} kT. \tag{5.10}$$

Nous avons montré ci-dessus que lorsque $kT \gg \hbar\omega$, les formules (5.8) et (5.10) doivent coïncider. En égalant (5.9) et (5.10) il vient:

$$\frac{a^n_{m\alpha}}{b^n_{m\alpha}} = \frac{\hbar\omega^3}{8\pi^3 c^3}, \qquad \hbar\omega = E_m - E_n. \tag{5.11}$$

Cette formule importante permet de calculer la valeur de l'un des coefficients connaissant l'autre, puisque le rapport ci-dessus ne dépend pas de la nature de la matière (comme on pouvait s'y attendre), n'étant fonction que de la fréquence du rayonnement émis.

En portant cette expression dans (5.8) on arrive à la formule de la densité de rayonnement d'équilibre:

$$\rho_\alpha(\omega, \Omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{8\pi^3 c^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \tag{5.12}$$

§ 6. Rayonnement noir

En étendant l'intégration de $\rho_\alpha(\omega, \Omega, T)$ à la totalité de l'angle solide ($\Omega = 4\pi$) et en sommant pour les deux polarisations ($\alpha = 1, 2$), on obtient la densité de rayonnement $\rho(\omega, T)$ dans l'intervalle de fréquence ω, $\omega + d\omega$, quelle qu'en soient la direction de propagation et la polarisation.

Selon (5.12) le rayonnement d'équilibre est toujours isotrope, donc indépendant de sa direction de propagation, et de même intensité pour les deux polarisations. On écrira donc

$$\rho(\omega, T) = 8\pi\rho_\alpha(\omega, \Omega, T), \tag{6.1}$$

i.e. la densité de rayonnement d'équilibre de fréquence ω à la température T est égale à

$$\rho(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \qquad (6.2)$$

Cette formule représente la distribution spectrale de l'énergie d'un rayonnement noir qui a été définie par Planck. La fig. 7 représente les courbes de cette distribution à plusieurs températures T. Dans la région où $\hbar\omega \ll kT$, la loi de Planck coïncide avec la loi classique de Rayleigh-Jeans qui s'écrit pour $\rho(\omega, T)$

$$\rho_{cl}(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT. \qquad (6.3)$$

Dans la région où $\hbar\omega \gg kT$, ce qui entraîne que $e^{\hbar\omega/kT} \gg 1$, la formule (6.2) s'écrit

$$\rho(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}. \qquad (6.4)$$

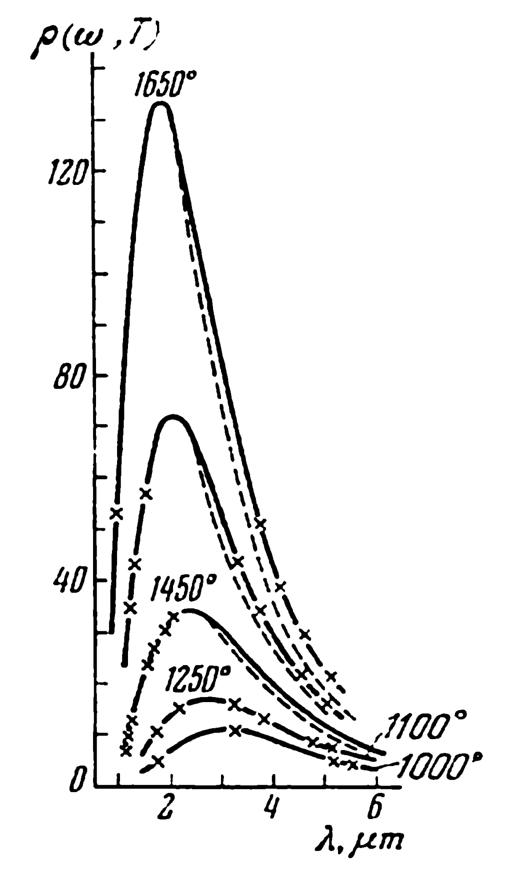


Fig. 7. Répartition d'énergie dans le spectre d'émission d'un corps noir à différentes températures

La formule de Rayleigh-Jeans a été établie en partant de la considération que la lumière se présente sous forme d'ondes continues. La formule (6.4) aurait pu être établie en considérant la lumière comme un gaz constitué par des corpuscules d'énergie $\varepsilon = \hbar\omega$. La première conception est la conception ondulatoire, la deuxième la conception corpusculaire. Aucune des deux ne se suffit à elle-même et la formule de Planck ne correspond ni à l'une ni à l'autre conception.

On constate aisément que la conception ondulatoire est valable là où l'énergie des quanta est petite et leur nombre est grand, et que la conception corpusculaire est valable dans la région où l'énergie des quanta est grande et leur nombre est petit.

En effet dans la région où s'applique la formule de Rayleigh ($\hbar\omega_1 \ll kT$), le nombre par cm^3 de quanta dont la fréquence est comprise entre ω_1 et $\omega_1 + d\omega$ est égal à

$$dN_1 = \frac{\rho_{cl}(\omega_1, T)\, d\omega}{\hbar\omega_1} = \frac{kT}{\pi^2 c^3} \frac{\omega_1}{\hbar} d\omega, \qquad (6.5)$$

tandis que dans la région de Wien ($\hbar\omega_2 \gg kT$) ce nombre est égal à

$$dN_2 = \frac{\omega_2^2}{\pi^2 c^3} e^{-\frac{\hbar\omega_2}{kT}} d\omega. \tag{6.5'}$$

Le rapport de ces deux nombres est

$$\frac{dN_2}{dN_1} = e^{-\frac{\hbar\omega_2}{kT}} \cdot \frac{\hbar\omega_2^2}{kT\omega_1} \cdot \tag{6.6}$$

Donc pour $\hbar\omega_2 \gg kT$. $\frac{dN_2}{dN_1} \ll 1$.

§ 7. Ondes de De Broglie. Vitesse de groupe

Nous n'envisageons pas de nous conformer ici à l'histoire du développement de la mécanique quantique et d'exposer les analogies entre la mécanique et l'optique qui ont permis à De Broglie puis à Schrödinger de jeter les fondements de la mécanique ondulatoire (que l'on appelle actuellement mécanique quantique). Si l'on écarte les considérations initiales qui ne présentent aujourd'hui qu'un intérêt purement historique l'idée de base de De Broglie réside dans l'extension des lois fondamentales de la théorie quantique de la lumière (1.1) et (1.2) au mouvement des particules.

De Broglie attribue à chaque particule d'énergie E et d'impulsion $\mathbf{p}$, se déplaçant librement, une onde plane

$$\psi(\mathbf{r}, t) = Ce^{i(\omega t - \mathbf{kr})}, \tag{7.1}$$

où $\mathbf{r}$ est le rayon vecteur d'un point de l'espace arbitrairement choisi, t le temps. La fréquence ω et le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ de cette onde sont liés à l'énergie et à l'impulsion de la particule par les mêmes équations qui ont été établies pour les quanta de lumière, soit

$$E = \hbar\omega, \tag{7.2}$$

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}. \tag{7.3}$$

Ce sont là les équations fondamentales de De Broglie. Nous nous trouvons ici en présence d'une évolution des idées inverse à celle qui a conduit à la théorie quantique de la lumière. Pour la lumière on disposait initialement d'une conception ondulatoire à laquelle la théorie quantique a adjoint la conception corpusculaire en introduisant les notions d'impulsion et d'énergie du quantum de lumière. Par contre pour les particules (électrons, atomes, etc.) nous disposons à l'origine de la représentation classique du mouvement des corpuscules; conformément aux idées de De Broglie on a adjoint à ces notions classiques les conceptions de la théorie ondulatoire, en associant au mouvement d'une particule un processus ondulatoire de fréquence ω et de longueur d'onde $\lambda = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|}$ ·

En portant dans (7.1) les valeurs de ω et de $\mathbf{k}$ données par (7.2) et (7.3) nous arrivons à une nouvelle expression de l'onde (7.1), où la corrélation entre la fréquence et la longueur d'onde d'une part et, d'autre part, les grandeurs corpusculaires: l'énergie E et l'impulsion $\mathbf{p}$ de la particule, est explicitée

$$\psi(\mathbf{r}, t) = Ce^{i\left(\frac{Et}{\hbar} - \frac{\mathbf{pr}}{\hbar}\right)}. \tag{7.1'}$$

Cette onde-là sera appelée **onde de De Broglie**. Les questions relatives à la nature de ces ondes et à l'interprétation de la valeur de leur amplitude C ne seront abordées qu'au chapitre suivant, étant donné que ces questions sont loin d'être simples.

A première vue il peut sembler qu'il n'existe aucun lien entre le mouvement de l'onde (7.1) et les lois de mouvement des corpuscules de la mécanique classique. Et cependant ce lien existe bien. Pour le mettre en évidence nous devons commencer par définir les principales propriétés des ondes de De Broglie. Afin de simplifier les calculs nous prendrons pour axe de coordonnée OX la direction même de propagation de ces ondes; à la place de (7.1) nous aurons alors

$$\psi(x, t) = Ce^{i(\omega t - kx)}. \tag{7.4}$$

La grandeur $\omega t - kx$ représente la phase de l'onde. Considérons un point x où la phase a une certaine valeur α. La coordonnée de ce point est déterminée par l'équation

$$\alpha = \omega t - kx,$$

ce qui signifie qu'au cours du temps la valeur α de la phase de l'onde se déplace dans l'espace à une vitesse u que l'on trouve en différentiant par rapport à t l'équation précédente

$$u = \frac{\omega}{k}. \tag{7.5}$$

Cette vitesse est appelée vitesse de phase. Dans le cas où cette vitesse dépend de k, donc de la longueur d'onde λ (puisque $\lambda = 2\pi/k$) ces ondes sont sujettes à dispersion. A la différence des ondes électromagnétiques les ondes de De Broglie sont susceptibles de dispersion dans le vide. Ce résultat découle des équations (7.2) et (7.3) puisqu'il existe une relation entre l'énergie E et l'impulsion p.

En effet selon la théorie de la relativité lorsque la vitesse de la particule $v \ll c$ (c est la vitesse de la lumière) et correspond donc à une gamme de vitesses où la mécanique de Newton est valable, l'énergie d'une particule en mouvement libre est donnée par

$$E = +\sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2} = m_0 c^2 + \frac{p^2}{2m_0} + \cdots, \tag{7.6}$$

m_0 est la masse au repos de la particule[1]). En portant (7.6) dans (7.2) et en exprimant p^2 en termes de k^2, il vient

$$\omega = \frac{m_0 c^2}{\hbar} + \frac{\hbar k^2}{2 m_0} + \cdots \tag{7.7}$$

Il en découle que $u = \omega/k$ est fonction de k.

Etablissons maintenant une relation entre le mouvement de l'onde et le mouvement de la particule. Nous considérerons pour cela non pas une onde purement monochromatique, telle que (7.4) dont la fréquence et la longueur $\lambda = 2\pi/k$ sont bien définies, mais une onde presque monochromatique que nous appellerons un groupe d'ondes. Nous entendons par groupe d'ondes une superposition d'ondes dont les longueurs d'ondes et les directions de propagation sont peu différentes. Pour simplifier les calculs nous considérerons un groupe d'ondes définies par (7.4) se propageant le long de l'axe OX. Selon notre définition du groupe d'ondes, nous pouvons exprimer l'oscillation $\psi(x, t)$ par l'équation suivante

$$\psi(x, t) = \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} c(k)\, e^{i(\omega t - kx)}\, dk, \tag{7.8}$$

où $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ est le nombre d'onde autour duquel se répartissent les différentes valeurs k des ondes du groupe (on admet que Δk est petit).

En développant ω en fonction de k (cf. (7.7)) suivant les puissances de $k - k_0$, il vient

$$\omega = \omega_0 + \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 (k - k_0) + \ldots, \qquad k = k_0 + (k - k_0).$$

En adoptant en qualité de nouvelle variable d'intégration $k - k_0 = \xi$ et en admettant que l'amplitude $c(k)$ varie lentement en fonction de k, on trouve que $\psi(x, t)$ peut être présenté sous la forme

$$\psi(x, t) = c(k_0)\, e^{i(\omega_0 t - k_0 x)} \int_{-\Delta k}^{\Delta k} e^{i\left[\left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t - x\right]\xi}\, d\xi.$$

En intégrant par rapport à ξ on obtient

$$\psi(x, t) = 2\, c(k_0) \frac{\sin\left\{\left[\left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t - x\right]\Delta k\right\}}{\left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t - x}\, e^{i(\omega_0 t - k_0 x)} =$$

$$= c(x, t) \cdot e^{i(\omega_0 t - k_0 x)}. \tag{7.9}$$

---

[1]) En théorie non relativiste l'énergie est définie à une constante additive près. Aussi dans les calculs de l'énergie cinétique on néglige généralement l'énergie de la particule au repos $m_0 c^2$.

Comme la grandeur Δk déterminant la valeur du sinus est petite, $c(x, t)$ doit varier lentement en fonction du temps t et de la coordonnée x; on peut donc considérer $c(x, t)$ comme l'amplitude d'une onde à peu près monochromatique, et $(\omega_0 t - k_0 x)$ comme sa phase. Calculons la coordonnée x, où se situe le maximum de l'amplitude $c(x, t)$. Nous appellerons ce point particulier le centre du groupe d'ondes. Il est évident que ce maximum se trouve au point

$$x = \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t.$$

Il en résulte que le centre du groupe se déplace à une vitesse V, que nous pouvons calculer en différentiant par rapport à t l'expression ci-dessus:

$$V = \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0. \tag{7.10}$$

Cette vitesse sera appelée vitesse de groupe (pour la distinguer de la vitesse de phase, égale à ω/k_0). Si les ondes considérées n'étaient pas sujettes à dispersion, on aurait $V = u$. Comme les ondes de De Broglie sont sujettes à dispersion on a $V \neq u$. Calculons la vitesse de groupe V à l'aide de (7.7):

$$V = \frac{d\omega}{dk} = \frac{\hbar k}{m_0}.$$

Conformément à (7.3) $\hbar k = p$, mais on a aussi $p = m_0 v$, v étant la vitesse de la particule. Nous arrivons ainsi à un résultat important

$$V = v, \tag{7.11}$$

qui s'annonce: la vitesse de groupe V des ondes de De Broglie est égale à la vitesse cinématique v de la particule.

Les relations (7.10) et (7.11) peuvent être étendues aux cas de propagation des ondes le long de n'importe quelle direction définie par rapport aux axes OX, OY et OZ. Nous laisserons au lecteur le soin de faire ce calcul, en indiquant le résultat qu'il devra obtenir

$$V_x = \frac{\partial\omega}{\partial k_x} = \frac{\partial E}{\partial p_x}, \quad V_y = \frac{\partial\omega}{\partial k_y} = \frac{\partial E}{\partial p_y}, \quad V_z = \frac{\partial\omega}{\partial k_z} = \frac{\partial E}{\partial p_z},$$

ou encore sous forme vectorielle

$$\mathbf{V} = \nabla_{\mathbf{k}}\, \omega = \nabla_{\mathbf{p}}\, E = \mathbf{v}. \tag{7.11'}$$

Calculons pour deux cas particuliers la longueur de l'onde de De Broglie. Il découle de (7.3) que

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\hbar}{p}. \tag{7.12}$$

En nous limitant au cas de petites vitesses $v \ll c$, et en utilisant l'égalité $E = \frac{p^2}{2m_0}$, on trouve

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m_0 E}}. \tag{7.12'}$$

Cette formule permet de calculer la longueur d'onde λ connaissant la masse m_0 et l'énergie E de la particule.

Appliquons-la à l'électron. On a alors $m_0 = 9 \cdot 10^{-28}$ g. En exprimant son énergie en eV on écrit $E = eV$, e étant la charge de l'électron et V la différence de potentiel en volts déterminant son accélération; on trouve alors

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}}\,\text{Å}. \tag{7.13}$$

Avec $V = 1$ eV, $\lambda = 12{,}2$ Å et avec $V = 10\,000$ eV, $\lambda = 0{,}122$ Å. Calculons maintenant la longueur d'onde d'une molécule d'hydrogène ayant une énergie de $6 \cdot 10^{-14}$ eV ce qui représente l'énergie moyenne de cette molécule à 300 K. La masse de la molécule est égale à $2 \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g. En portant ces valeurs dans (7.12') on trouve $\lambda = 1$ Å.

Ces exemples montrent que la longueur de l'onde de De Broglie est très petite; elle est d'autant plus petite que l'énergie et la masse de la particule sont grandes. On n'arrive pratiquement jamais à obtenir une longueur λ égale à la longueur d'onde de la lumière visible; s'il est déjà difficile de réaliser des expériences avec des électrons d'une énergie de 1 eV, pour $\lambda = 10^{-5}$ cm on aurait affaire à des électrons d'une énergie de $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ eV.

Dans les accélérateurs modernes on arrive à obtenir des particules de très grandes énergies. On peut donc considérer ces accélérateurs comme des générateurs d'ondes de longueur d'onde extrêmement petite. Lorsque l'énergie d'une particule est beaucoup plus grande que son énergie au repos $E \gg m_0c^2$, l'application de la formule (7.6) conduit à $E \approx pc$ et la longueur d'onde correspondante est donc égale à

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar c}{E}. \tag{7.14}$$

Pour les protons ou les mésons d'une énergie $E = 10 \div 20$ GeV, $\lambda = 1{,}26 \cdot 10^{-14}$ à $6{,}3 \cdot 10^{-15}$ cm. La mise en œuvre de longueurs d'onde aussi petites permet d'étudier la structure interne des particules élémentaires.

L'idée d'une corrélation entre le mouvement d'une particule et le mouvement de l'onde était tellement étrangère aux conceptions établies en mécanique qu'elle semblait relever du domaine de la fantaisie et seule une confirmation expérimentale pouvait faire admettre toute sa valeur pour la science. Mais quels phénomènes fallait-il utiliser pour confirmer ou infirmer l'idée de phénomènes ondulatoires associés au mouvement d'une particule? La réponse à cette question se trouve dans le fait qu'indépendamment de la nature des ondes il existe des phénomènes qui ne

sont propres qu'aux ondes; ce sont les phénomènes de diffraction et d'interférence. Ces deux phénomènes sont la manifestation de l'addition d'ondes de phases et d'amplitudes bien définies, et découlent donc de la nature même du mouvement ondulatoire. Par conséquent pour mettre à l'épreuve l'idée de De Broglie il fallait mettre en œuvre des expériences qui tout en opérant avec des particules seraient susceptibles de révéler ces phénomènes ondulatoires. L'optique enseigne que le phénomène de diffraction ne peut se manifester que si la distance entre les traits d'un réseau de diffraction est comparable à la longueur des ondes incidentes. Conformément aux calculs précédents dans des expériences utilisant des électrons, la longueur de l'onde de De Broglie est de l'ordre de 1 Å, et dans le cas où on utiliserait des atomes elle serait encore plus petite. Les conditions requises pour mettre en évidence la diffraction des électrons sont donc peu différentes de celles utilisées pour l'observation de la diffraction de rayons X; un réseau de diffraction convenable ne saurait donc être constitué que par des cristaux où la distance entre les « traits », représentés par les atomes, est de l'ordre de 1 Å. Nous décrivons dans le paragraphe suivant les expériences qui ont confirmé toute la justesse des idées de De Broglie.

§ 8. Diffraction des microparticules

Nous commencerons notre exposé sur les expériences qui ont confirmé les conceptions de De Broglie, par la description des expériences devenues classiques de Davisson et Germer (1927). Davisson et Germer ont étudié la diffusion d'un faisceau d'électrons par la surface d'un cristal. En mesurant l'intensité du faisceau diffusé en fonction de l'angle de diffusion ils ont constaté que la distribution angulaire des électrons était semblable à la distribution des intensités des ondes diffractées. Un schéma de l'arrangement expérimental utilisé par Davisson et Germer est représenté fig. 8. Le faisceau d'électrons était généré par un canon à électrons. Un cylindre de Faraday était relié à un galvanomètre et la mesure de l'intensité du courant permettait de déterminer le nombre d'électrons diffusés par la surface du monocristal dans une direction formant un angle θ avec la direction du faisceau primaire; le faisceau primaire était perpendiculaire à la face bombardée du cristal.

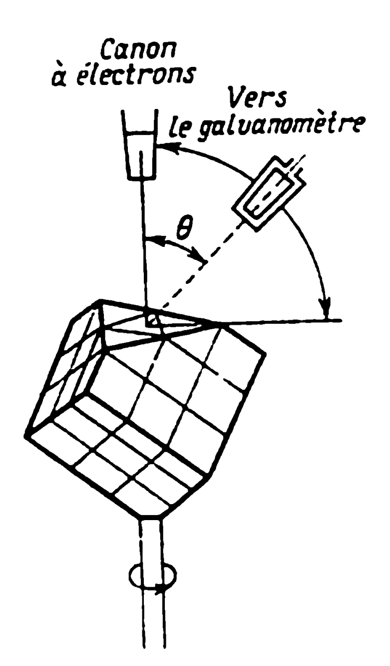


Fig. 8. Schéma du montage utilisé dans les expériences de Davisson et Germer sur la diffraction des électrons.

Si l'énergie des électrons incidents est suffisamment faible, la profondeur de leur pénétration dans le cristal est petite, de sorte qu'une part importante des électrons incidents se trou-

vent diffusés par une couche superficielle du cristal; les électrons sont pour l'essentiel diffractés par un réseau de diffraction plan, constitué par les atomes du cristal situés à la surface. Conformément à la théorie élémentaire de la diffraction, la position des maxima de diffraction est donnée par la formule

$$n\lambda = d \sin \theta, \tag{8.1}$$

où n est l'ordre du maximum de diffraction, λ la longueur d'onde des rayons diffractés, d le paramètre du réseau plan sur la face bombardée du cristal et θ l'angle formé par la normale au réseau plan et la direction du faisceau diffusé. Connaissant l'énergie des électrons primaires tombant sur le cristal (dans les expériences celle-ci variait entre 30 et 400 eV environ) Davisson et Germer pouvaient calculer pour chaque valeur de l'énergie la longueur d'onde λ à l'aide de la formule de De Broglie (7.13), et à l'aide de la formule (8.1) la position du maximum pour les électrons diffusés (on serait tenté de dire « diffractés »). Un autre moyen de vérifier la validité de la formule de De Broglie consistait à s'assurer de la validité de la formule (8.1) pour des électrons de différentes énergies. En portant dans (8.1) l'expression de λ (7.13), on devrait arriver, dans le cas où la formule de De Broglie se révélerait exacte, à l'égalité

$$\sqrt{V} \sin \theta = \text{const} \tag{8.2}$$

(lorsque l'angle θ correspond au maximum de l'intensité des électrons diffusés). Ces deux moyens de contrôle utilisés par Davisson et Germer ont apporté la preuve de la parfaite validité de la formule de De Broglie (7.12) établissant une relation entre la longueur d'onde λ et l'impulsion p des électrons.

On arrive à observer la diffraction des rayons X en utilisant aussi bien des échantillons monocristallins que des échantillons polycristallins y compris les poudres cristallines (méthode Debye-Scherrer). Tartakovski et Thomson (1927) ont été les premiers à appliquer cette méthode à l'étude de la diffraction électronique. L'expérience consistait à faire passer un faisceau d'électrons primaires au travers d'une feuille polycristalline (pour éviter une forte absorption d'électrons on utilise des feuilles très minces, d'une épaisseur de l'ordre de 10^{-5} cm). Les cristallites formant cette feuille sont orientées d'une manière parfaitement irrégulière. Dans cette méthode le faisceau incident traverse le cristal de part en part de sorte que nous avons affaire à un réseau de diffraction tridimensionnel; pour ce réseau la condition de Bragg-Wulf s'écrit

$$n\lambda = 2\, d \sin \varphi, \tag{8.3}$$

où d est le paramètre du réseau de diffraction tridimensionnel, φ l'angle entre la direction du faisceau incident et le plan du réseau, n et λ ont la même signification que ci-dessus. Si l'une des cristallites satisfait à cette condition (fig. 9) on enregistrera au point d'impact du rayon diffracté

KQ sur la pellicule photosensible *P* une tache *Q*. Comme l'orientation des cristallites est quelconque, il s'en trouvera un certain nombre dont l'orientation ne diffère de celle de la cristallite *K* que par une rotation autour de l'axe *SO* coïncidant avec la direction du faisceau incident. De ce fait au lieu d'une tache isolée *Q* on obtiendra un anneau de rayon *OQ*. En règle générale là où par diffraction sur un monocristal on obtient une tache, dans la méthode Debye-Scherrer on observe un anneau de diffraction. Le calcul du diamètre *D* de ces anneaux est facile à faire. En désignant par *L* la distance de la feuille à la pellicule sensible, on doit avoir

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{D}{2L}.$$

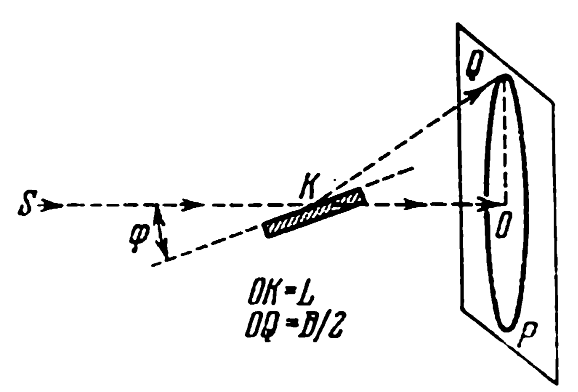


Fig. 9. Schéma illustrant le principe des expériences de Tartakovski et Thomson sur la diffraction des électrons

Combinant cette égalité avec (8.3) on obtient dans le cas d'angles φ petits:

$$n\lambda = d\frac{D}{2L}.$$

En y remplaçant λ par son expression en termes d'énergie des électrons (formule de De Broglie (7.13)) on aboutit à

$$D\sqrt{V} = \text{const.} \tag{8.4}$$

La validité de cette égalité a été pleinement démontrée par les expériences de Tartakovski et Thomson.

Actuellement la méthode expérimentale a été très perfectionnée et la diffraction des électrons est aussi largement utilisée pour les études de la structure des corps cristallins (notamment de leurs surfaces) que la méthode radiocristallographique. La fig. 10 représente un diagramme de diffraction des électrons par une feuille d'argent (ces diagrammes portent le nom d'électrogrammes). On peut donc affirmer que la réalité du phénomène de diffraction des électrons est bien établie.

C'est une affaire de principe que de poser la question de la validité de la formule de De Broglie (7.12) pour des particules plus complexes que l'électron, molécules et atomes. En effet la possibilité d'appliquer cette formule à des systèmes complexes signifierait que les phénomènes ondulatoires observés ne résultent pas d'une particularité de structure des particules mises en œuvre, mais qu'ils ont une portée générale et expriment une loi générale du mouvement des microparticules.

Stern et Estermann se sont fixé pour tâche de s'assurer de la validité de la formule de De Broglie dans le cas d'atomes et de molécules. A cet effet ils ont étudié la réflexion de He et H_2 par un cristal de LiF. En faisant

varier la température du « four » constituant la source d'un faisceau étroit de rayons atomiques ou moléculaires, ils pouvaient faire varier l'énergie des particules, et de ce fait modifier la longueur des ondes de De Broglie.

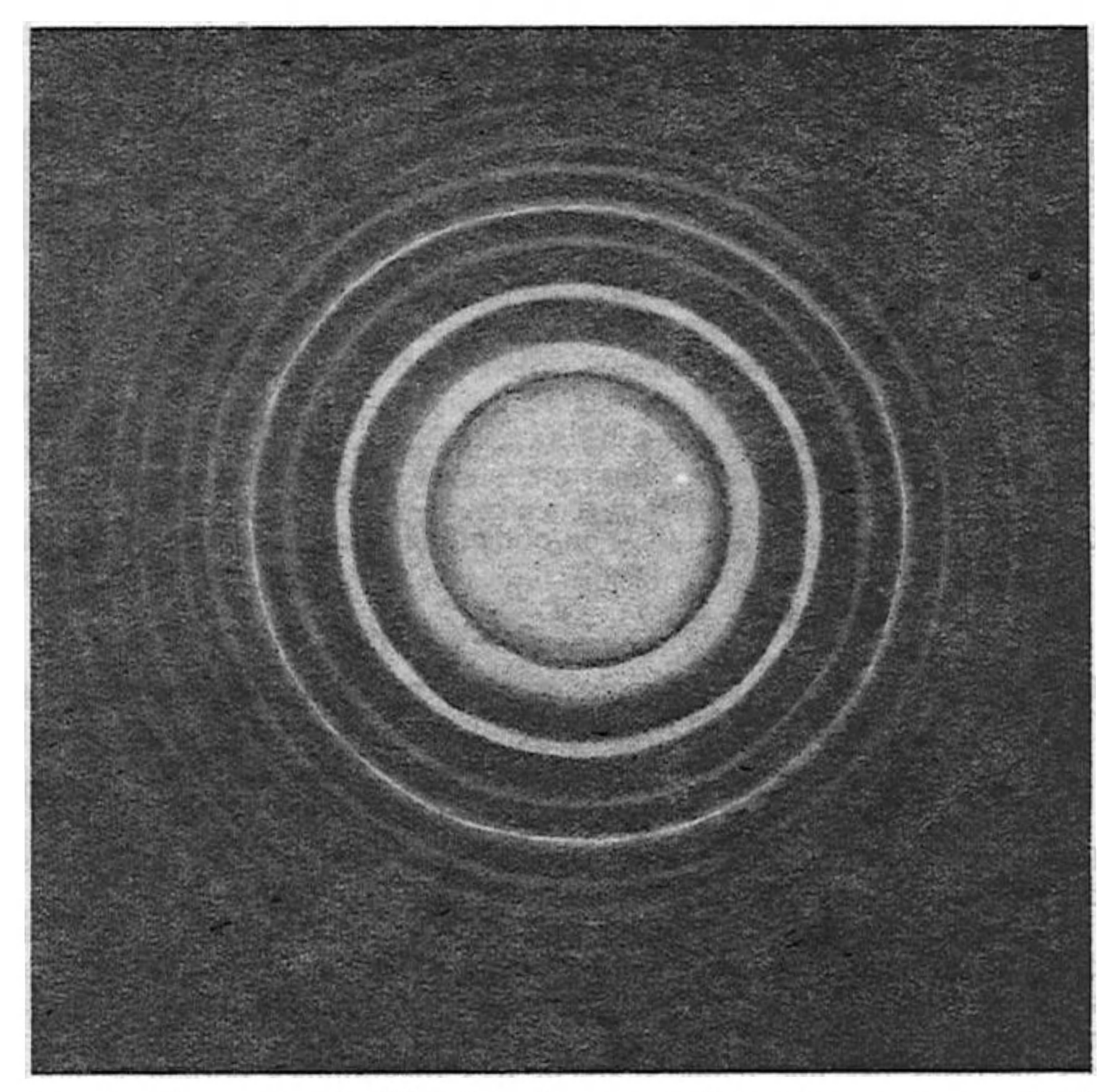


Fig. 10. Diagramme de diffraction des rayons électroniques par une feuille d'argent.

Tension d'accélération 36 keV, longueur d'onde de De Broglie 0,0645 Å, temps de pose 0,1 s

L'intensité du faisceau diffusé par le cristal était mesurée par un manomètre très sensible.

Les résultats expérimentaux de Stern et Estermann ont confirmé la validité de la formule de De Broglie pour les particules complexes. La fig. 11 représente la répartition des intensités du faisceau d'atomes He diffusés par réflexion sur un cristal de LiF pour $T = 295°$. L'angle nul (0°) correspond à une réflexion régulière du faisceau d'atomes He par le cristal, et on y observe un maximum aigu. En remarquant simplement que les

dimensions de l'atome sont du même ordre que la distance de séparation des ions dans le réseau LiF, l'existence d'une réflexion régulière ne saurait été interprétée dans le cadre de la mécanique corpusculaire.

En plus du maximum correspondant à la réflexion régulière on observe encore deux maxima de diffraction (spectres du premier ordre). Leurs positions sont conformes aux prévisions de la formule de De Broglie. Des résultats analogues ont été obtenus avec les molécules H_2.

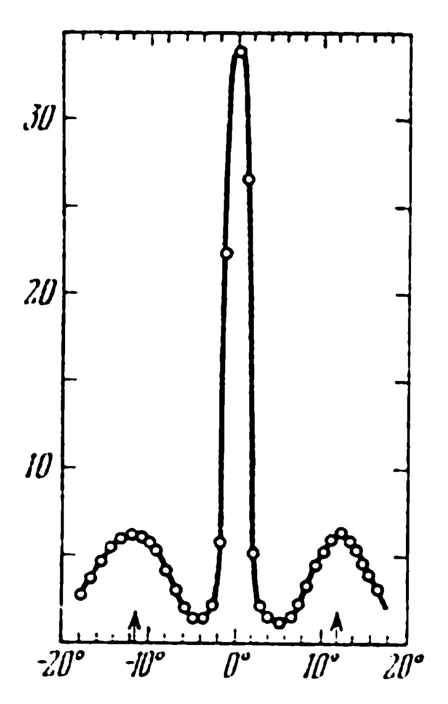


Fig. 11. Diffraction d'atomes He sur un cristal de LiF

Les phénomènes de diffraction se manifestent tout aussi bien avec les neutrons. En portant dans la formule (7.12) la masse d'un neutron $m_0 = 1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g, et en exprimant son énergie E en eV, on arrive à la formule suivante de la longueur d'onde des neutrons

$$\lambda = \frac{0{,}285}{\sqrt{V}} \text{ Å}. \qquad (8.5)$$

Cette formule montre que lorsque l'énergie des neutrons est de quelques centièmes d'électron-volt (neutrons dits thermiques) λ aura une valeur comparable au paramètre d'un réseau cristallin. On peut donc obtenir un effet de diffraction. Comme les neutrons, à la différence des électrons, ne sont que faiblement absorbés par la matière, comme c'est le cas également des rayons X, on peut les utiliser pour obtenir un effet de diffraction dans la masse du cristal (diffraction massique de Laue). La fig. 12 représente un diagramme de diffraction massique des neutrons par un cristal de chlorure de sodium.

Enfin la fig. 13 représente le diagramme de diffraction des mésons π d'une énergie de 7 GeV par un proton [1]). Ce diagramme correspond à la diffraction d'ondes d'une longueur $\lambda \sim 10^{-14}$ cm par une petite bille d'un rayon $\sim 10^{-13}$ cm, à grand pouvoir d'absorption.

Les données factuelles que nous venons de présenter démontrent à l'évidence que toutes les particules, quelles que soient leur nature et leur structure, manifestent les propriétés d'onde, et que la formule de De Broglie liant l'impulsion de la particule à la longueur d'onde est d'une validité générale.

---

1) La fig. 13 est tirée d'une publication de Van-Guan-Tchan (Institut de recherches nucléaires, Doubna), JETF 38, 426 (1960).

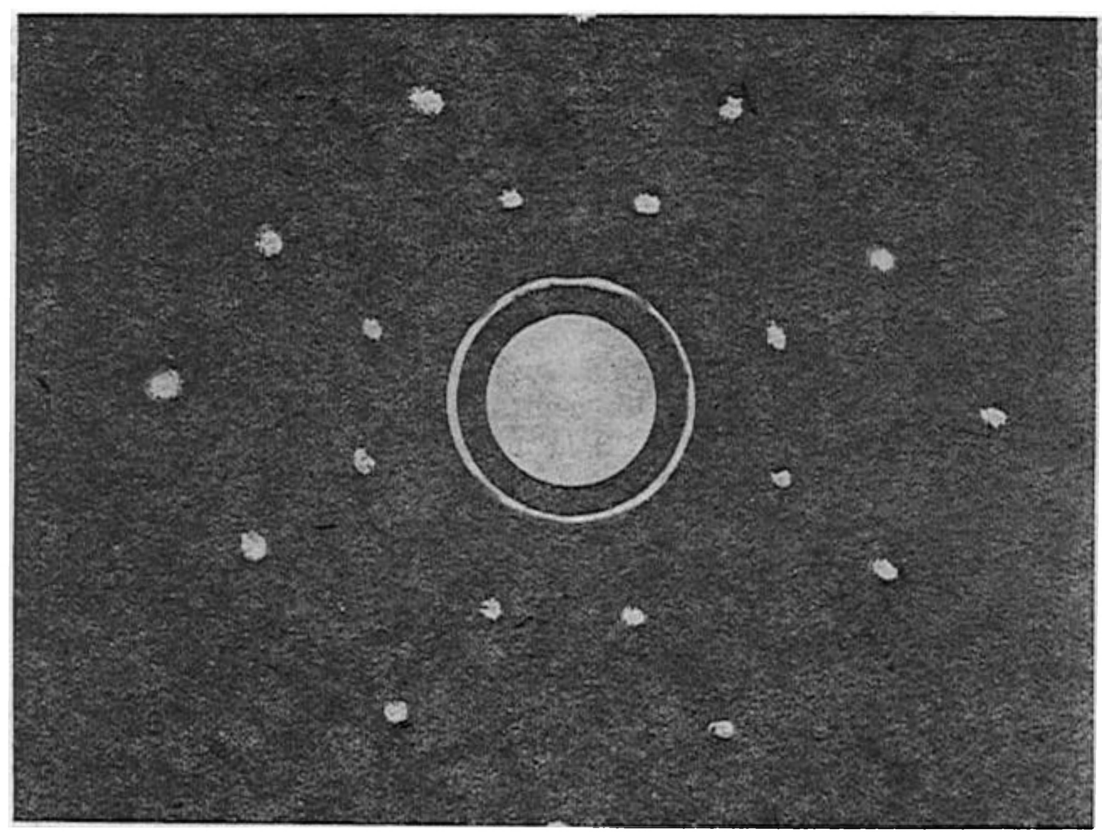


Fig. 12. Diagramme de diffraction de neutrons (Lauegramme)

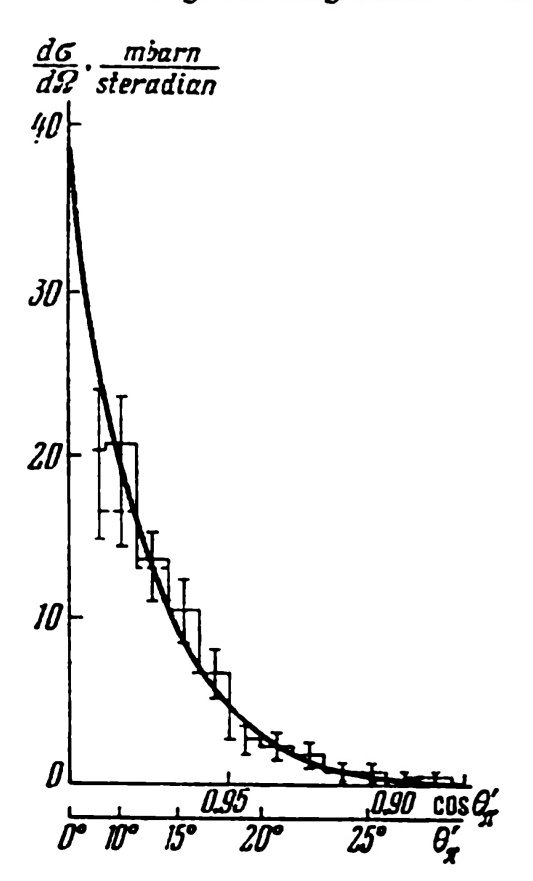


Fig. 13. Distribution angulaire des mésons π ayant une impulsion de 6,8 GeV/s, après diffusion élastique par des protons.

Les mésons π sont fortement diffusés en avant, ce qui se laisse interpréter comme une diffusion par diffraction sur une petite bille à grand pouvoir d'absorption

CHAPITRE II

FONDEMENTS DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

§ 9. Interprétation statistique des ondes de De Broglie

Le sens physique des ondes liées, selon la conception de De Broglie, aux particules en mouvement n'a pas été trouvé de sitôt. Au début on a essayé de considérer les particules elles-mêmes comme des formations d'ondes réparties dans une certaine région de l'espace. L'intensité de l'onde de De Broglie caractériserait alors la densité du milieu constituant la particule. Cette conception de l'onde de De Broglie était purement classique, et avait pour base le fait qu'on a réussi dans quelques cas très particuliers à bâtir (en théorie bien sûr) des formations d'ondes dont le mouvement coïncidait avec celui d'une particule se mouvant selon les lois de la mécanique classique. En qualité d'exemple de telles formations d'ondes pourraient servir les groupes d'ondes considérés ci-dessus. Nous avons en effet montré au § 7 que le centre d'un groupe d'ondes se déplaçait à l'instar d'une particule. Cependant le mouvement de ces groupes d'ondes n'est pas tout à fait le même que celui d'une particule, puisqu'au cours du temps la forme du groupe d'ondes se modifie. Nous montrerons au § 34 que les dimensions de ces groupes ont tendance à augmenter et le groupe d'ondes devient de plus en plus étalé. On comprend aisément que cet étalement soit nécessaire si on se rappelle que ces ondes sont sujettes à dispersion dans le vide. Les différentes ondes faisant partie du groupe se propagent à des vitesses différentes, et c'est ce qui détermine son étalement croissant.

Il s'ensuit que la particule constituée par des ondes de De Broglie doit être instable: même en mouvement dans un vide absolu ses dimensions devraient s'accroître indéfiniment. Cette instabilité deviendrait particulièrement marquée dans le cas où la particule se propagerait dans un espace non homogène, passant d'un milieu dans un autre. Un exemple caractéristique en est fourni par les expériences de la diffraction des particules. Lorsque dans les expériences de Tartakovski-Thomson, par exemple, le faisceau de particules passe au travers de la feuille de métal, il se scinde en tout un système de faisceaux diffractés de forme conique. En admettant qu'une particule, dans ce cas concret un électron, puisse être considérée comme une formation d'ondes, on devrait identifier avec l'électron d'abord l'onde incidente dont l'extension est fixée par les diaphragmes

de l'instrument de mesure, puis, après traversée de la feuille, avec tout le système d'ondes diffractées. Chacun de ces faisceaux diffractés devrait représenter une partie de l'électron. Imaginons maintenant que l'on dispose de deux dispositifs d'enregistrement des impacts d'électrons (des plaques photographiques, par exemple) et que le premier de ces dispositifs soit orienté de telle sorte qu'il n'enregistre que le premier faisceau diffracté et le second dispositif rien que le deuxième faisceau diffracté. Dans ces conditions si on identifie avec une particule tout le système d'ondes diffractées, on devrait en conclure que chacun des récepteurs ne peut capter qu'une fraction de particule. Or, c'est là une atteinte grave au principe de l'atomisme des particules qui met cette conception des ondes de De Broglie en contradiction flagrante avec l'expérience.

En fait la particule se comporte comme un tout et les dispositifs d'enregistrement fixent la présence de la particule tout entière et non d'une fraction de particule seulement. Dans l'exemple donné ci-dessus l'électron aurait été enregistré soit par l'un, soit par l'autre dispositif (et non pas une fraction d'électron par l'un, et une autre fraction par l'autre).

L'atomisme réside précisément en ce que les particules élémentaires se comportent toujours comme un *tout*, et c'est ce que l'on observe dans tous les phénomènes du microcosme. C'est pourquoi la conception selon laquelle les particules seraient des formations d'ondes de De Broglie est en contradiction avec l'idée même de l'atomisme et doit donc être rejetée.

Il est tout aussi inadmissible de considérer que les ondes seraient des formations de particules ou plus exactement qu'elles apparaissent dans un milieu composé de particules. L'expérience montre que la figure de diffraction fixée par la plaque photosensible ne dépend pas de l'intensité du faisceau incident de particules et ne dépend donc pas de leur densité par unité de volume. On peut obtenir la même figure de diffraction en réduisant l'intensité mais en augmentant le temps d'exposition, car ce qui compte c'est le nombre total de particules. Ce résultat démontre clairement que chaque électron est diffracté indépendamment de tous les autres [1]). De ce fait on ne doit pas associer l'existence de phénomènes ondulatoires à la présence simultanée d'un grand nombre de particules.

Pour bien marquer cette circonstance, nous noterons encore que les effets ondulatoires accompagnent les mouvements des électrons dans les atomes, donc dans des milieux où il est hors de question d'admettre la présence simultanée d'un grand nombre de particules. On décèle en effet des propriétés ondulatoires des électrons appartenant à des atomes qui

---

[1]) Lorsque la densité de particules dans le faisceau incident est très grande, on peut observer une diffusion supplémentaire déterminée par les interactions coulombiennes. Pour la question que nous débattons, ce fait est d'importance secondaire, car ce qui importe c'est que les effets d'interférence ne s'évanouissent pas lorsque l'intensité est faible. Or cela fut démontré par des expériences directes avec des électrons (B i b e r m a n, S o u c h k i n e, F a b r i k a n t (DAN 66, 185 (1949)) et pour les photons (L. J a n o s s y, S z. N a r a y, Hungarian Acad. of Sciences, Manuscript. Budapest, XII, Konkoly Thege ut, Hungary, 1957).

n'en comportent que fort peu (un dans l'atome d'hydrogène, deux dans l'atome d'hélium, etc.).

Une interprétation correcte des ondes de De Broglie a été donnée par M. Born qui a suivi une tout autre voie de raisonnement. Pour bien saisir l'idée directrice de Born, imaginons que nous procédons à une expérience de diffraction des électrons et que nous enregistrons sur une plaque photosensible l'impact des électrons « diffractés ». Supposons qu'au début de l'expérience seul un petit nombre d'électrons aient traversé le dispositif de diffraction (une mince feuille métallique, par exemple). Chacun de ces électrons laissera la trace de son impact sur la plaque sensible en y provoquant une réaction photochimique. Tant que le nombre d'électrons ayant traversé la feuille reste petit, l'image enregistrée par la plaque sensible ressemble au carton d'un piètre tireur. Ce n'est que lorsque le nombre d'électrons ayant traversé la feuille devient suffisamment grand que commencent à se manifester des régularités dans la répartition des taches d'impact; le nombre d'électrons augmentant encore, on observe enfin un diagramme de répartition correspondant exactement à la répartition d'intensité caractéristique d'un phénomène de diffraction d'ondes (par exemple, le système d'anneaux de diffraction représenté fig. 10).

Cette évolution du comportement des particules a conduit Born à l'idée d'une interprétation statistique des ondes de De Broglie alliant l'atomisme des particules aux phénomènes ondulatoires. Selon cette conception statistique *l'intensité des ondes de De Broglie en un point de l'espace arbitrairement choisi est proportionnelle à la probabilité d'y trouver une particule*. Dirigeons, par exemple, un des faisceaux diffractés sur une plaque sensible et un deuxième faisceau diffracté sur une autre plaque; lorsque le nombre d'électrons ayant traversé la feuille de métal sera suffisamment grand, les nombres d'électrons ayant atteint chacune des plaques sensibles seront proportionnels aux intensités des ondes de De Broglie se propageant vers l'une et l'autre plaques.

Plaçons maintenant la plaque sensible dans une position telle que la direction qui la relie au dispositif de diffraction soit précisément celle le long de laquelle se trouve le minimum de diffraction (le long de cette direction les ondes se compensent mutuellement); aucune particule ne pourra atteindre alors la plaque sensible. S'il s'agit non pas d'un grand nombre d'électrons, mais d'un seul, l'intensité des ondes de De Broglie ne caractérise que la probabilité d'impact de cet électron sans qu'il soit astreint à un comportement particulier.

On voit bien que dans cette conception les ondes de De Broglie n'ont rien de commun avec les ondes qu'étudie la physique classique. En effet la valeur absolue de l'amplitude de toutes les ondes « classiques » caractérise leur état physique. Si par exemple l'amplitude des vibrations de l'air est dans un cas donné partout deux fois plus grande que dans tel autre cas, cela implique une énergie de vibration quatre fois plus grande et un autre état physique du milieu.

Quant aux ondes de De Broglie leurs intensités définissent les probabilités de présence d'une particule en un lieu donné. Par conséquent *seul importe le rapport des intensités en différents points de l'espace*, et non leurs valeurs absolues. Ce rapport indique combien de fois est plus grande la probabilité de trouver la particule en tel point de l'espace qu'en tel autre. Donc, si dans un certain cas l'intensité des ondes de De Broglie est partout deux fois plus grande que dans un cas différent, l'état physique de la particule est néanmoins le même dans les deux cas, puisque malgré l'augmentation de l'amplitude des ondes le rapport de leurs intensités reste partout le même.

Il en résulte que les ondes de De Broglie donnent une description statistique du mouvement des microparticules en définissant la *probabilité de trouver une particule en un point donné de l'espace à un instant donné* [1]).

§ 10. Probabilités de présence d'une particule

Soient x, y et z les coordonnées d'une particule. Conformément aux considérations développées au § 9 la signification exacte de ces coordonnées résulte d'une opération de mesure conduisant au résultat suivant: *les coordonnées x, y et z sont définies comme des coordonnées du point de l'espace où se trouve localisée la particule.* Ce seront par exemple les coordonnées de la petite tache qui apparaît sur une plaque sensible au point d'impact de la particule, ou bien les coordonnées définissant la position de la fente à travers laquelle est passée la particule, etc.

Les coordonnées de la tache ou de la fente peuvent être déterminées en définissant une origine de référence fermement établie. Nous dirons d'une telle méthode de mesure des coordonnées qu'elle est « directe » puisque *c'est précisément la méthode qui sert de base à la définition macroscopique de la notion de coordonnée d'une particule.* Dans tous les cas où une telle définition de la coordonnée d'une particule s'avère inutilisable (c'est le cas notamment d'une particule se trouvant à l'intérieur d'un atome) nous pourrons définir cette coordonnée par un mesurage dit « indirect » [2]); *on détermine alors par le procédé direct les coordonnées d'une autre particule qui a subi une collision avec la particule qui nous intéresse, et c'est cette donnée expérimentale qui nous fournit les informations concernant les coordonées de la particule se trouvant à l'intérieur d'un atome et que l'on ne saurait déterminer directement.* Nous donnerons un exemple d'un tel mesurage « indirect » au § 16.

Nous allons maintenant formuler en termes mathématiques l'interprétation statistique des ondes de De Broglie. Remarquons d'abord que

---

[1]) Nous verrons par la suite que, connaissant l'onde de De Broglie caractérisant l'état d'une particule, on arrive à déterminer non seulement la probabilité de sa présence en un point donné, mais également la probabilité de tout résultat de mesure d'une grandeur mécanique la concernant.

[2]) Cette subdivision en expériences directes et indirectes a été introduite par L. Mandelstamm.

c'est tout conventionnellement que nous utilisons le mot « onde ». Ce n'est que dans quelques cas très particuliers que l'état d'une particule est susceptible d'être décrit par de simples ondes planes. Dans le cas général, ce que nous dénommons ondes de De Broglie, peut désigner une fonction fort complexe des coordonnées x, y et z de la particule et du temps t. Néanmoins même dans ces cas compliqués nous emploierons le terme fonction d'onde et nous adopterons pour la désigner la lettre ψ [1]:

$$\psi = \psi(x, y, z, t). \tag{10.1}$$

D'après ce qu'il a été dit au § 9, en nous basant sur les données factuelles, *nous pouvons poser que la probabilité de présence d'une particule est déterminée par l'intensité des ondes*, c'est-à-dire par le carré de l'amplitude de ψ. Tenant cependant compte de ce que ψ peut être une quantité complexe et que la probabilité est une grandeur toujours réelle et positive, nous prendrons pour mesure de l'intensité non pas ψ^2, mais le carré du module de ψ, c'est-à-dire la grandeur $|\psi|^2 = \psi^*\psi$; ψ^* est la grandeur complexe conjuguée de ψ [2]).

On doit encore remarquer que la probabilité de ce que la particule se trouve quelque part dans les environs du point x, y, z dépend naturellement des dimensions du domaine choisi. En considérant un domaine infiniment petit

$$x, x + dx; \quad y, y + dy; \quad z, z + dz,$$

nous pouvons admettre qu'à l'intérieur de ce domaine ψ a une valeur constante; on peut donc poser que la probabilité de localisation d'une particule est proportionnelle au volume du domaine exploré. Désignons cet élément de volume par $dv = dx\, dy\, dz$.

En désignant par $dW(x, y, z, t)$ la probabilité (infiniment petite) de trouver la particule dans l'élément de volume dv, au voisinage du point x, y, z à l'instant t, nous pouvons exprimer l'interprétation statistique des ondes de De Broglie par l'égalité suivante:

$$dW(x, y, z, t) = |\psi(x, y, z, t)|^2 dv. \tag{10.2}$$

Cette égalité permet de calculer, connaissant la fonction d'onde $\psi(x, y, z, t)$, la probabilité de présence d'une particule $dW(x, y, z, t)$.

---

[1]) Indiquons à ce propos que pour deux cas simples nous connaissons déjà la fonction d'onde. Dans le cas de particules se mouvant avec une impulsion donnée $\mathbf{p}$, la fonction d'onde $\psi_{\mathbf{p}}$ est l'onde monochromatique plane, définie par (7.1). Nous connaissons d'autre part la fonction d'une onde presque monochromatique, c'est la fonction (7.8) du groupe d'ondes. Dans ce qui suit nous aurons à considérer des fonctions d'ondes arbitraires, tout en laissant de côté, pour le moment, la question de savoir comment peut-on déterminer la forme de ces fonctions, connaissant les conditions physiques (cf. § 28). Estimant qu'il est toujours possible de déterminer ces fonctions, nous dirons que la fonction ψ décrit (statistiquement) l'état de la particule.

[2]) Dans tout l'ouvrage l'astérisque servira à indiquer les grandeurs complexes conjuguées.

Nous appellerons densité de probabilité la grandeur

$$w(x, y, z, t) = \frac{dW}{dv} = |\psi(x, y, z, t)|^2. \tag{10.3}$$

D'après le théorème d'addition des probabilités, la probabilité de trouver la particule à l'instant t dans un volume V est:

$$W(V, t) = \int_V dW = \int_V w\, dv = \int_V |\psi(x, y, z, t)|^2 dv. \tag{10.4}$$

En étendant l'intégration à tout le volume concerné, on obtient la probabilité de ce qu'à l'instant t la particule se trouve quelque part à l'intérieur de ce volume. C'est la probabilité d'un événement certain. Dans la théorie des probabilités on pose que la probabilité d'un événement certain est égale à 1. En adoptant cette convention on doit égaler à l'unité l'intégrale de $|\psi|^2$ étendue à tout le volume:

$$\int_V |\psi(x, y, z, t)|^2 dv = 1. \tag{10.5}$$

La mise en œuvre de cette convention est appelée normation; toute fonction ψ satisfaisant à cette condition est dite fonction normée.

La normation devient irréalisable si l'intégrale de $|\psi|^2$ étendue à tout le volume s'avère divergente, autrement dit si la fonction ψ n'est pas de carré intégrable. Dans les conditions physiques réelles la particule se meut toujours dans un espace limité. Cette limitation est imposée par les dimensions des dispositifs de mesure ainsi que par la vitesse finie de déplacement des particules. Il en résulte que la probabilité de présence d'une particule n'est différente de zéro que dans une région délimitée de l'espace et dans ces conditions la fonction ψ doit être intégrable. Toutefois dans certains cas on est contraint de recourir à des idéalisations des conditions physiques, ce qui conduit à des fonctions non intégrables. Un exemple particulièrement simple de fonctions de cette sorte est la fonction de l'onde plane (7.1). Bien qu'un faisceau parallèle soit en réalité délimité sur les flancs par des diaphragmes et sur sa face avant par son front on peut considérer qu'un faisceau suffisamment large pour que les effets de bord n'importent plus se comporte comme une onde plane. On admet que cette onde plane occupe tout l'espace disponible.

Il s'ensuit de (7.1) que $|\psi|^2 = |C|^2 = \text{const.}$ Cela signifie que la particule peut se trouver n'importe où. Dans ces conditions on ne peut normer la fonction à l'unité; nous indiquerons par la suite un procédé de normation rationnel utilisable dans ce dernier cas.

Une seconde remarque concerne la dépendance avec le temps. La normation n'a de sens qu'autant qu'elle reste valable dans le temps, ce qui exige que l'égalité (10.5) soit respectée à *tout* moment (s'il n'en était pas ainsi on ne pourrait comparer les probabilités évaluées pour des temps

différents). Au § 28, consacré aux lois de variation de la fonction d'onde avec le temps, on démontre que la normation reste constante dans le temps, autrement dit que l'intégrale (10.5) est indépendante du temps.

§ 11. Principe de superposition des états

Dans des conditions physiques données une particule peut se trouver dans différents états; l'état dans lequel se trouve la particule dépend de la voie qu'elle a suivie avant de se trouver dans ces conditions-là. Si nous examinons le cas le plus simple qui soit, celui du mouvement d'une particule libre de toute contrainte (action de forces extérieures et interaction avec d'autres particules) il est évident que l'on peut avoir affaire à des états de mouvement se distinguant les uns des autres tant par la direction que par la valeur de l'impulsion. Chacun de ces états peut être réalisé indépendamment de tous les autres. Il existe cependant des cas beaucoup plus compliqués. Un exemple en est fourni par les expériences de diffraction de Davisson et Germer, où le faisceau tombant sur le cristal se scinde en tout un système de faisceaux diffractés. Après l'interaction avec le cristal le mouvement se poursuit à nouveau dans le vide, mais il est alors constitué par tout un ensemble d'ondes de De Broglie, se distinguant les unes des autres par leurs directions de propagation.

Lorsque nous dirigeons sur la surface du cristal un faisceau d'une certaine longueur d'onde λ, nous ne pouvons espérer obtenir du fait de cette rencontre une seule des ondes diffractées, puisqu'on se trouve aussitôt en présence de tout l'ensemble de ces ondes (en plus l'onde incidente); toutes ces ondes présentent les unes par rapport aux autres des rapports de phase bien définis, ce qui rend possible leurs interférences. Cet ensemble d'ondes constitue un seul champ d'onde et se laisse représenter par une seule fonction d'onde ψ. Cependant ce champ d'onde est constitué par des ondes de De Broglie simples ψ_p, et chacune de ces ondes suffit pour décrire un mouvement probable de la particule dans le vide. On peut s'en rendre compte en sélectionnant dans le champ d'onde ψ à l'aide d'un diaphragme un seul faisceau diffracté et en le soumettant à une nouvelle diffraction.

Nous dirons que l'état qui apparaît lors de la diffraction de particules par une surface cristalline résulte d'une superposition d'états de mouvements libres dont chacun correspond à des ondes de De Broglie simples. Cela est un cas particulier du principe général de superposition des états qui est l'un des fondements de la mécanique quantique.

Ce principe peut s'énoncer de la manière suivante: *lorsqu'un système (que ce soit une particule ou un ensemble de particules) est susceptible de se trouver dans un état représenté par la fonction d'onde ψ_1, ainsi que dans un autre état de fonction ψ_2, il peut également se trouver dans un état représenté par la fonction d'onde ψ telle que*

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2,$$

c_1 et c_2 étant des nombres complexes généralement arbitraires caractérisant les amplitudes et les phases des états particuliers ψ_1 et ψ_2. Il en découle que chaque fois qu'un système dispose d'un certain nombre d'états se distinguant les uns des autres par la valeur de l'une des grandeurs caractéristiques (impulsion, énergie, moment cinétique, etc.) et pouvant être représentés par les fonctions d'ondes $\psi_1, \psi_2, \ldots$ il existe en vertu du principe de superposition un état complexe:

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \ldots + c_n\psi_n + \ldots, \tag{11.1}$$

où $c_1, c_2, \ldots, c_n, \ldots$ sont des amplitudes complexes arbitraires. Si les états entrant en superposition se distinguent infiniment peu les uns des autres, la somme (11.1) sera remplacée par une intrégrale.

Un exemple particulièrement intéressant est celui de la représentation d'un champ d'onde quelconque $\psi\,(x, y, z, t)$ sous forme d'une superposition d'ondes de De Broglie [1]):

$$\psi_{\mathbf{p}}\,(x,y,z,t) = \frac{1}{(2\,\pi\hbar)^{3/2}}\, e^{-i\frac{(Et - \mathbf{pr})}{\hbar}}. \tag{11.2}$$

La fonction d'onde de n'importe quel état peut s'écrire

$$\psi\,(x, y, z, t) = \iiint_{-\infty}^{+\infty} c\,(p_x, p_y, p_z, t)\; \psi_{\mathbf{p}}\,(x, y, z, t)\; dp_x dp_y dp_z, \tag{11.3}$$

où $c(p_x, p_y, p_z, t)$ est l'amplitude d'une onde de De Broglie dont l'impulsion est $\mathbf{p}\,(p_x, p_y, p_z)$.

Ce dernier résultat est évident puisque (11.3) n'est rien d'autre que la décomposition de $\psi\,(x, y, z, t)$ en une intégrale triple de Fourier. Pour le prouver écrivons

$$\varphi\,(p_x, p_y, p_z, t) = c\,(p_x, p_y, p_z, t)\, e^{-i\frac{Et}{\hbar}}. \tag{11.4}$$

Selon (11.2) on peut mettre (11.3) sous la forme

$$\psi\,(x, y, z, t) = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \varphi\,(p_x, p_y, p_z, t)\, e^{i\frac{p_x x + p_y y + p_z z}{\hbar}}\, \frac{dp_x dp_y dp_z}{(2\,\pi\hbar)^{3/2}}. \tag{11.5}$$

De là, en appliquant le théorème de Fourier sur la transformation de l'intégrale (11.5) nous pouvons définir pour chaque fonction ψ son amplitude φ et donc c:

$$\varphi\,(p_x, p_y, p_z, t) = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \psi\,(x, y, z, t)\, e^{-i\frac{p_x x + p_y y + p_z z}{\hbar}}\, \frac{dx\,dy\,dz}{(2\,\pi\hbar)^{3/2}}. \tag{11.6}$$

---

[1]) Le facteur $1/(2\,\pi\hbar)^{3/2}$ est introduit pour faciliter la normation dont l'opportunité apparaîtra dans le § 12 (cf. (12.6)).

Nous avons donc démontré que *tout état peut être considéré comme une superposition d'ondes de De Broglie, c'est-à-dire d'un certain nombre d'états d'une particule ayant une impulsion donnée* $\mathbf{p}(p_x, p_y, p_z)$.

§ 12. Probabilité d'impulsion d'une particule

Nous avons montré ci-dessus que l'interprétation statistique des ondes de De Broglie permet de déterminer la probabilité de localisation d'une particule. Nous allons montrer maintenant que la mise en œuvre du principe de superposition permet de conférer à cette interprétation statistique une ampleur suffisante pour déterminer non seulement les valeurs probables des coordonnées de la particule mais aussi celles de son impulsion $\mathbf{p}$.

Nous pouvons considérer la formule de De Broglie

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}, \quad |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

comme la *définition de la grandeur* $\mathbf{p}$, *que l'on appelle en mécanique quantique l'impulsion de la particule*[1]). Il en résulte que les mesures requises pour déterminer $\mathbf{p}$ sont les mêmes que celles que l'on utilise pour déterminer la direction de propagation et la longueur d'onde λ. Cela signifie que *pour mesurer l'impulsion d'une particule on pourrait utiliser en qualité d'appareil de mesure un réseau de diffraction*. En effet puisqu'à l'aide d'un réseau de diffraction on obtient un spectre d'ondes de $\mathbf{k}$ différents, ce dispositif effectue un « tri » des particules suivant leurs impulsions $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$.

Une expérience de diffraction permettant de déterminer $\mathbf{k}$ sera considérée ici comme une expérience « directe » déterminant simultanément l'impulsion de la particule.

Pour calculer la valeur probable de l'imulsion de la particule, reprenons l'expérience de la diffraction de particules (d'électrons, par exemple) par une surface cristalline. La fig. 14 représente un schéma de superposition d'ondes de De Broglie constituant le champ d'onde $\psi(x, y, z, t)$ qui se forme par diffraction à la surface d'un cristal; l'onde incidente y est indiquée par i, l'onde réfléchie par r et l'onde diffractée par d. Pour se conformer aux conditions réelles on admet que l'onde primaire est constituée

---

[1]) La définition que nous donnons de l'impulsion d'une particule est susceptible de provoquer la réaction suivante: pourquoi appelle-t-on impulsion la grandeur $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$? La raison en est que la grandeur ainsi définie présente des propriétés tout à fait analogues à celles de l'impulsion $\mathbf{p}_{cl}$ définie en mécanique classique (cf. §§ 32, 33, 103). Nous démontrons au § 34 que l'impulsion classique $\mathbf{p}_{cl}$ (conforme à l'équation de Newton) est la valeur moyenne de l'impulsion quantique

$$\mathbf{p}_{cl} = \overline{\mathbf{p}}.$$

En particulier pour tout état caractérisé par une valeur bien déterminée de $\mathbf{p}$, on doit avoir $\mathbf{p}_{cl} = \mathbf{p}$. De ce fait $\mathbf{p}$ peut être déterminé par mesure du recul consécutif à un choc, exactement comme on le fait en mécanique classique pour mesurer $\mathbf{p}_{cl}$.

par un faisceau délimité par un diaphragme. Les ondes secondaires se présentent également sous forme de faisceaux délimités.

Nous pouvons représenter chacun de ces faisceaux par une onde de De Broglie $\psi_{\mathbf{p}}(x, y, z, t)$ dont l'amplitude $c(\mathbf{p})$ ne varie que lentement le long de directions perpendiculaires à l'axe du faisceau [1]). Nous représentons le champ d'onde ψ formé comme la superposition des champs particuliers des différents faisceaux:

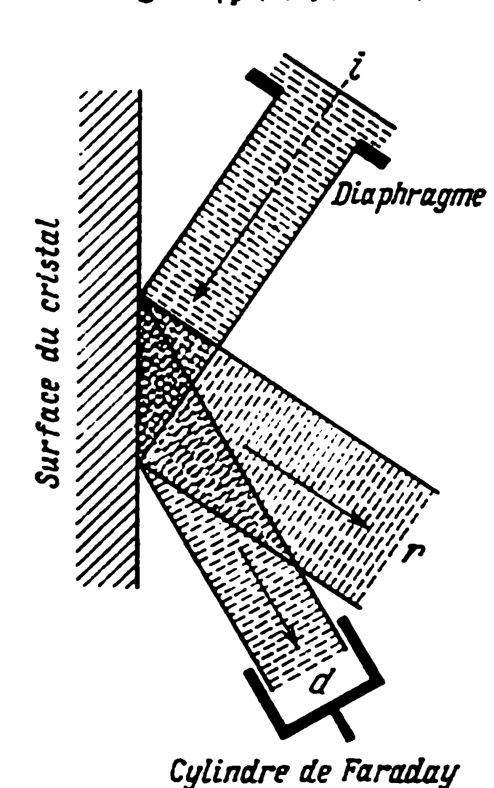


Fig. 14. Schéma qui illustre le fait que pour un faisceau incident *i* délimité, l'onde réfléchie *r* et l'onde diffractée *d* sont spatialement séparées

$$\psi = \sum_{\mathbf{p}} c(\mathbf{p})\, \psi_{\mathbf{p}}, \qquad (12.1)$$

la somme étant étendue à tous les faisceaux.

L'état ψ est un état pour lequel les impulsions des particules restent indéterminées puisqu'il résulte de la superposition de plusieurs états $\psi_{\mathbf{p}}$, présentant des impulsions différentes. De ce fait en procédant à des mesures de l'impulsion des particules, chaque nouvelle détermination peut nous donner une des valeurs de $\mathbf{p}$, contenues dans la superposition (12.1).

Quelle est la probabilité de ce que nous arriverons à fixer une valeur de l'impulsion précisément égale à $\mathbf{p}$? Le réseau de diffraction décompose notre champ d'onde en plusieurs faisceaux monochromatiques (ou plus exactement en faisceaux presque monochromatiques), de la même façon qu'il décompose une lumière blanche en une suite de composantes spectrales. Pour pouvoir faire le compte de particules d'impulsion $\mathbf{p}$ on utilise un cylindre de Faraday qui capte des particules dans les différents endroits où on le place. A proximité de la surface du cristal le champ d'onde résulte de l'interférence de tous les faisceaux et il est donc de structure complexe. Lorsqu'on s'éloigne de cette surface les faisceaux se divisent. Selon l'interprétation statistique des ondes de De Broglie, la probabilité de ce que notre cylindre de Faraday enregistre une particule est proportionnelle à $|\psi(x, y, z, t)|^2$, x, y et z étant les coordonnées de la position de la cage de Faraday. Si nous disposons celle-ci à une distance

---

[1]) Hors du faisceau $c(\mathbf{p}) = 0$. Donc à la différence de (11.3) les amplitudes dont il est question ici sont fonctions des coordonnées. Mais comme leur variation est lente, ces amplitudes sont peu différentes des véritables amplitudes de Fourier figurant dans (11.3).

du cristal suffisamment grande pour que les différents faisceaux soient bien séparés les uns des autres, la quantité $|\psi(x, y, z, t)|^2$ se réduira à

$$|\psi(x, y, z, t)|^2 = |c(\mathbf{p})|^2 \, |\psi_{\mathbf{p}}(x, y, z, t)|^2, \tag{12.2}$$

où p est la valeur de l'impulsion requise pour que l'onde réfléchie pénètre dans le cylindre. En portant dans (12.2) l'expression (11.2) il vient

$$|\psi(x, y, z, t)|^2 = \frac{|c(\mathbf{p})|^2}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{12.3}$$

Nous voyons ainsi que $|c(\mathbf{p})|^2$ est proportionnel à la probabilité de découvrir un électron à l'intérieur du cylindre de Faraday, à condition toutefois que celui-ci soit disposé de manière à pouvoir capter l'onde $\psi_{\mathbf{p}}$. Comme à cette onde correspondent les électrons d'impulsion **p**, la quantité $|c(\mathbf{p})|^2$ est proportionnelle à la probabilité de trouver un électron d'impulsion **p** occupant l'état ψ.

Tenant compte de (10.2) et de ce que la probabilité de trouver une particule dont l'impulsion soit comprise dans l'intervalle

$$p_x, p_x + dp_x; \quad p_y, p_y + dp_y; \quad p_z, p_z + dp_z$$

doit être proportionnelle à $dp_x \, dp_y \, dp_z$, cette probabilité s'exprime par

$$dW(p_x, p_y, p_z, t) = |c(p_x, p_y, p_z, t)|^2 \, dp_x \, dp_y \, dp_z \tag{12.4}$$

et la densité de probabilité par

$$w(p_x, p_y, p_z, t) = |c(p_x, p_y, p_z, t)|^2. \tag{12.5}$$

Ces formules impliquent une certaine normation des probabilités de l'impulsion.

Puisque conformément à (11.6) $\varphi(p_x, p_y, p_z, t)$ est une composante d'un développement en série de Fourier de la fonction d'onde $\psi(x, y, z, t)$ on démontre aisément que

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} |c(p_x, p_y, p_z, t)|^2 \, dp_x \, dp_y \, dp_z = \iiint_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, y, z, t)|^2 \, dx \, dy \, dz. \tag{12.6}$$

Le premier membre représente la probabilité de trouver une valeur quelconque de l'impulsion (événement certain), et le second membre la probabilité de trouver une particule en un point quelconque de l'espace (événement tout aussi certain). La normation que nous avons utilisée est rationnelle puisque les probabilités d'événements certains sont les mêmes. En particulier si on pose égale à l'unité la probabilité de trouver une particule en un point quelconque de l'espace, la probabilité que son impulsion sera quelconque est également égale à l'unité.

§ 13. Valeurs moyennes des fonctions des coordonnées et des fonctions des impulsions

Dans les paragraphes précédents nous avons défini la probabilité de présence d'une particule se trouvant dans un état ψ (10.3) et la valeur probable de l'impulsion d'une particule se trouvant dans ce même état (12.5). Cela nous permet d'écrire maintenant les formules définissant les valeurs moyennes de toute fonction des coordonnées de la particule $F(x, y, z)$ et de toute fonction de son impulsion $F(p_x, p_y, p_z)$ pour un état représenté par la fonction d'onde ψ. Conformément à la définition de la valeur moyenne d'une grandeur aléatoire, les formules (10.3) et (12.5) nous permettent d'écrire

$$\overline{F(x,y,z)} = \int F(x,y,z)\,|\,\psi(x,y,z)\,|^2\,dx\,dy\,dz = \int \psi^*(x,y,z)\,F(x,y,z)\,\psi(x,y,z)\,dx\,dy\,dz \tag{13.1}$$

à condition que

$$\int |\,\psi(x,y,z)\,|^2\,dx\,dy\,dz = 1, \tag{13.2}$$

et

$$\overline{F(p_x,p_y,p_z)} = \int F(p_x,p_y,p_z)\,|\,c(p_x,p_y,p_z)\,|^2\,dp_x\,dp_y\,dp_z = \int c^*(p_x,p_y,p_z)\,F(p_x,p_y,p_z)\,c(p_x,p_y,p_z)\,dp_x\,dp_y\,dp_z, \tag{13.3}$$

avec

$$\int |\,c(p_x,p_y,p_z)\,|^2\,dp_x\,dp_y\,dp_z = 1 \tag{13.4}$$

(les intégrales sont étendues à tout le domaine de variation de x, y, z ou de p_x, p_y, p_z).

En mettant à profit certaines propriétés des intégrales de Fourier, on peut transformer (13.1) et (13.3) et obtenir un résultat de grande importance. Posons que $F(x, y, z)$ soit une fonction entière rationnelle de x, y, z et $F(p_x, p_y, p_z)$ une fonction entière rationnelle de p_x, p_y, p_z. Les formules (13.1) et (13.3) peuvent s'écrire alors [1]:

$$\overline{F(x,y,z)} = \int c^*(p_x,p_y,p_z)\,F\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial p_x},\ i\hbar\frac{\partial}{\partial p_y},\ i\hbar\frac{\partial}{\partial p_z}\right)\times c(p_x,p_y,p_z)\,dp_x\,dp_y\,dp_z, \tag{13.5}$$

$$\overline{F(p_x,p_y,p_z)} = \int \psi^*(x,y,z)\,F\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x},\ -i\hbar\frac{\partial}{\partial y},\ -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}\right)\times \psi(x,y,z)\,dx\,dy\,dz. \tag{13.6}$$

---

[1]) L'équivalence des formules (13.1), (13.3) et (13.5), (13.6) est démontrée dans l'annexe I.

Ces formules signifient que pour trouver les valeurs moyennes il convient de remplacer les arguments de la fonction F par les symboles de différentiation suivant les arguments ci-dessus indiqués en multipliant chacun par $\pm i\hbar$, puis d'effectuer l'opération de différentiation sur la fonction ψ. Pour calculer par exemple la valeur moyenne de la composante p_x de l'impulsion on procédera de la manière suivante. On écrit d'abord $F(p_x, p_y, p_z) = p_x$; de ce fait

$$\bar{p}_x = \int c^* (p_x, p_y, p_z)\, p_x c (p_x, p_y, p_z)\, dp_x\, dp_y\, dp_z. \qquad (13.7)$$

Appliquons la formule (13.6) où on aura remplacé p_x par $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$, il vient

$$\bar{p}_x = -\int \psi^* (x, y, z)\, i\hbar \frac{\partial \psi (x, y, z)}{\partial x}\, dx\, dy\, dz. \qquad (13.8)$$

On peut calculer la valeur moyenne de p_x^2 soit à l'aide de la formule (13.3), ce qui donne

$$\overline{p_x^2} = \int c^* (p_x, p_y, p_z)\, p_x^2 c (p_x, p_y, p_z)\, dp_x\, dp_y\, dp_z, \qquad (13.9)$$

soit à l'aide de (13.6) en y remplaçant $F(p_x) = p_x^2$ par

$$F\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right) = \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}, \qquad (13.10)$$

ce qui donne finalement

$$\overline{p_x^2} = -\hbar^2 \int \psi^* (x, y, z) \frac{\partial^2 \psi (x, y, z)}{\partial x^2}\, dx\, dy\, dz. \qquad (13.11)$$

§ 14. Ensembles statistiques de la mécanique quantique

Dans leurs activités professionnelles, le physicien ou l'ingénieur peuvent se trouver en présence de deux types de problèmes du ressort de la mécanique quantique.

Le premier problème est le suivant: connaissant une fonction d'onde, prédéterminer les résultats probables de mesures concernant une particule (problème « direct »). Le deuxième problème est: disposant de données expérimentales, déterminer la fonction d'onde de la particule (problème « inverse »).

En général les prévisions que l'on peut faire si la fonction d'onde est connue sont de nature statistique. Donc en effectuant une seule mesure, le résultat obtenu ne peut avoir d'autre signification que de nous indiquer dans quelle mesure nos attentes étaient justifiées, c'est-à-dire si la probabilité de l'événement qui s'est produit était grande ou petite.

Ne saurait être parfaitement objective qu'une répartition de résultats de mesure, obtenus par la reproduction d'un grand nombre d'expériences identiques.

Il est essentiel de remarquer que dans le domaine des phénomènes quantiques nous ne pouvons recommencer une expérience sur la même particule que précédemment, car le fait même de la mesure est en général susceptible de modifier l'état des particules (cf. § 16).

Par conséquent pour pouvoir reproduire un grand nombre ($N \gg 1$) d'expériences identiques il faut avoir affaire à un grand nombre de particules (ou de systèmes) qui tout en étant indépendantes les unes des autres se trouvent dans les *conditions macroscopiques identiques*.

Une telle collection de particules (ou de systèmes) est désignée sous le nom d'ensemble quantique de particules (ou plus simplement d'ensemble).

Si les conditions macroscopiques sont telles qu'elles déterminent entièrement l'état des particules (nous donnons au § 28 la définition de la collection complète de grandeurs dont la connaissance est requise pour définir l'état d'une particule) celui-ci peut être décrit par *une seule fonction d'onde*.

L'ensemble est appelé dans ce cas ensemble pur.

Toutes les probabilités et toutes les valeurs moyennes déduites de la fonction d'onde concernent les résultats de mesures effectuées sur un tel ensemble.

Lorsqu'on affirme, par exemple, que la probabilité de trouver une particule en un point de coordonnée x, voisin d'un point de coordonnée x', est égale à $|\psi(x')|^2 dx'$, on doit entendre par là qu'en effectuant un grand nombre de déterminations de la coordonnée dans une série d'expériences identiques (une seule et même fonction ψ) nous trouverons dans N' expériences que la coordonnée x se trouve à proximité de x', avec

$$\frac{N'}{N} = |\psi(x')|^2 dx'. \tag{14.1}$$

De même en déterminant M fois ($M \gg 1$) l'impulsion p_x des particules de ce même ensemble, on trouvera dans M' cas une valeur p_x', avec

$$\frac{M'}{M} = |c(p_x')|^2 dp_x', \tag{14.2}$$

où $c(p_x')$ représente l'amplitude dans le développement de $\psi(x)$ en ondes de De Broglie (cf. § 12).

Connaissant la répartition des résultats de mesure de x (14.1) et de p_x (14.2) nous sommes à même de calculer les valeurs moyennes de n'importe quelles fonctions $\overline{F(x)}$, $\overline{\Phi(p)}$, notamment les valeurs moyennes $\bar{x}$, $\bar{p}_x$, et les écarts quadratiques moyennes

$$\overline{(\Delta x)^2} = \overline{(x - \bar{x})^2} \tag{14.3}$$

et

$$\overline{(\Delta p_x)^2} = \overline{(p_x - \bar{p}_x)^2} \tag{14.4}$$

et ainsi de suite.

Nous montrerons maintenant dans ce qui suit que, connaissant la fonction d'onde ψ, on peut calculer les valeurs probables non seulement de x et de p_x, mais celles des résultats de mesure de *toute grandeur mécanique* caractérisant la particule ou le système considérés.

Il est parfaitement évident que, ne disposant que d'un seul résultat de mesure sur une seule particule, il est impossible de déterminer sa fonction d'onde. Connaissant par contre la répartition des résultats concernant un ensemble, on peut résoudre le problème inverse: partant des résultats de mesures, retrouver la fonction d'onde de la particule (à un facteur commun de normation près qui, lui, reste toujours indéterminé) (cf. § 79).

Nous voyons donc que d'un côté les prévisions de la mécanique quantique s'appliquent aux mesures dans un ensemble quantique, et d'un autre côté la nature d'un ensemble quantique peut être déduite de mesures effectuées sur cet ensemble.

Par conséquent l'état d'une particule (ou d'un système) défini par une fonction d'onde doit être interprété comme l'appartenance de cette particule (ou de ce système) à un certain ensemble quantique pur. C'est dans ce sens que seront employées plus loin les expressions « état de la particule », « état du système quantique », etc.

Donnons maintenant un exemple concret d'ensemble pur.

Considérons la diffusion d'un électron isolé par un atome. Soit $\mathbf{p}$ l'impulsion de l'électron. La fonction d'onde de l'électron diffusé $\Psi_{\mathbf{p}}(x)$ pourra être représentée par la superposition de l'onde de De Broglie $\psi_{\mathbf{p}}(x)$ caractérisant l'état initial de l'électron d'impulsion $\mathbf{p}$, et de l'onde $u(x)$ représentant l'onde diffusée par l'atome, soit

$$\Psi_{\mathbf{p}}(x) = \psi_{\mathbf{p}}(x) + u(x). \tag{14.5}$$

Connaissant l'onde diffusée il devient possible de prédéterminer, statistiquement parlant, le comportement ultérieur de l'électron qui a été diffusé (cf. théorie des collisions, ch. XIII).

Mais comment peut-on reproduire cette même expérience maintes fois?

Supposons que les électrons proviennent d'un filament incandescent. A l'aide d'un système de diaphragmes nous pouvons délimiter un faisceau d'électrons se propageant dans une direction donnée et leur communiquer une certaine vitesse en appliquant une différence de potentiel suffisante. Faisons passer ce faisceau d'électrons à travers un gaz et observons l'intensité de la diffusion des électrons en fonction de l'angle. Si la densité du gaz est petite et l'épaisseur de la couche où se produit la diffusion des électrons n'est pas très grande, on peut négliger les diffusions secondaires des électrons.

Si d'autre part la densité électronique du faisceau primaire est tellement petite que les interactions y sont négligeables, nous nous trouvons en présence de conditions permettant de reproduire simultanément un grand nombre d'expériences indépendantes de diffusion d'*un seul* électron par *un seul atome*.

Si enfin la vitesse conférée aux électrons par le champ d'accélération est notablement plus grande que leur vitesse thermique et que les diaphragmes délimitent avec précision la forme du faisceau, on peut affirmer que nous avons affaire à des électrons d'impulsion $\mathbf{p}$ bien déterminée, ce qui permet de leur attribuer une fonction d'onde $\psi_{\mathbf{p}}$ qui, se composant avec l'onde diffusée, donne $\Psi_{\mathbf{p}}$.

Ce procédé permet de réaliser dans la pratique toute une collection de processus identiques caractérisés par une seule et même fonction $\Psi_{\mathbf{p}}(x)$, ce qui signifie que l'on réalise un ensemble quantique pur. Du point de vue de la mécanique quantique la définition de l'état d'une particule à l'aide d'une fonction d'onde est la plus exhaustive.

Dans la pratique nous nous trouvons souvent en présence de cas où l'ensemble initial comporte des particules de différents états caractérisés par des fonctions d'onde différentes $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$. De ce fait sont fixées les probabilités $P_1, P_2, \ldots, P_n$ de chacun de ces états. Un tel ensemble est appelé ensemble m i x t e.

Il est évident que les quantités $P_1, P_2, \ldots, P_n$ représentent les probabilités de trouver au sein de l'ensemble mixte des ensembles purs caractérisés par les fonctions d'onde $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$.

En qualité d'exemple d'un ensemble mixte on peut citer le cas où les électrons émis par un filament incandescent ne sont pas accélérés par une différence de potentiel. L'impulsion des électrons est donc indéfinie puisque seule la température T du filament est fixée.

Les électrons primaires obéissent alors à la loi de répartition de Maxwell. La probabilité de ce que l'impulsion de l'électron se trouve dans les limites $p_x, p_x + dp_x, p_y, p_y + dp_y, p_z, p_z + dp_z$ est

$$dP_{\mathbf{p}} = Ce^{-p^2/2\mu kT}\, dp_x\, dp_y\, dp_z, \tag{14.6}$$

où μ est la masse de l'électron, k la constante de Boltzmann et C un facteur de normation $\left(\int dP = 1\right)$. Puisque les électrons d'impulsion $\mathbf{p}$ seront caractérisés par la fonction d'onde de De Broglie $\psi_{\mathbf{p}}(x)$, $dP_{\mathbf{p}}$ donné par (14.6) représente précisément la probabilité de ce que l'électron sera défini par la fonction d'onde $\psi_{\mathbf{p}}(x)$ et appartiendra à un ensemble p u r $\psi_{\mathbf{p}}(x)$ qui est partie constituante de l'ensemble m i x t e considéré.

Un tel ensemble mixte est réalisé dans les expériences de Stern et Estermann portant sur la diffraction d'atomes He par LiF, la répartition des impulsions des atomes He dans le faisceau primaire étant fixée par la température du four. Par contre dans les expériences de Davisson et Germer on peut négliger complètement les vitesses thermiques des élec-

trons devant la vitesse qu'ils acquièrent dans le champ accélérateur. On peut poser sans commettre d'erreur notable que tous les électrons possèdent la même impulsion **p**. On réalise dans ces expériences un ensemble pratiquement pur, défini par une même fonction d'onde $\psi_{\mathbf{p}}$.

Remarquons que bien souvent on définit l'état initial des particules sans procéder à quelque mesure que ce soit en se contentant de postuler qu'on a affaire à un certain ensemble pur ou à un ensemble mixte. La validité de l'hypothèse faite se trouve ensuite confirmée ou infirmée par les résultats d'observation et de mesure.

Il en résulte que toute fonction d'onde ou tout ensemble de fonctions d'onde (cela dans le cas d'un ensemble mixte) doivent être considérés comme des caractéristiques parfaitement objectives d'un ensemble quantique, ne dépendant nullement de l'observateur.

Signalons, pour conclure, encore une différence notable entre les ensembles pur et mixte, qui est susceptible de passer inaperçue. Avec les mêmes fonctions d'onde on peut constituer soit un ensemble pur, soit un ensemble mixte. En effet, disposant d'états particuliers $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n, \ldots$, on peut obtenir par superposition de ces états une fonction d'onde Ψ, telle que

$$\Psi = \sum c_n \psi_n, \tag{14.7}$$

caractérisant un ensemble pur. Les états particuliers qui se superposent présentent alors des phases et des amplitudes bien déterminées ($c_n = |c_n| e^{i\alpha_n}$, α_n étant la phase).

D'autre part si l'on sait que le système peut se trouver à l'état ψ_1 avec une probabilité P_1, à l'état ψ_2 avec une probabilité P_2, etc., on peut affirmer que l'on a affaire à un ensemble mixte, que l'on ne saurait caractériser qu'en disposant de deux sortes de grandeurs [1])

$$\begin{matrix} \psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n, \ldots, \\ P_1, P_2, \ldots, P_n, \ldots \end{matrix} \tag{14.8}$$

Calculons maintenant la probabilité de ce que la particule se trouve au point x. Dans le cas d'un ensemble pur la densité de probabilité sera:

$$w(x) = |\Psi(x)|^2 = \sum |c_n \psi_n(x)|^2 + \sum_{n \neq m} \sum_m c_n^* c_m \psi_n^*(x) \psi_m(x). \tag{14.9}$$

Dans le cas d'un ensemble mixte on utilisera pour calculer la densité de probabilité le raisonnement suivant: la probabilité de ce qu'une particule à l'état $\psi_n(x)$ se trouve précisément au point x est $|\psi_n(x)|^2$. D'autre part la probabilité de ce que la particule soit à l'état $\psi_n(x)$ est

---

[1]) On donne au § 46 un autre procédé de description d'un ensemble mixte, utilisant la notion de « matrice de densité » qui est une quantité analogue à la fonction de répartition de la mécanique statistique classique.

P_n. La probabilité de cet événement complexe est $P_n \mid \psi_n(x) \mid^2$, et la densité de probabilité résultante est

$$w(x) = \sum_n P_n \mid \psi_n(x) \mid^2. \qquad (14.10)$$

Comparant (14.9) à (14.10) nous pouvons constater que *dans un ensemble pur les différents états particuliers interfèrent entre eux (apparition de termes tels que* $c_n^* c_m \psi_n^*(x) \psi_m(x)$*), tandis que dans un ensemble mixte il n'y a pas d'interférence.*

La distinction entre un ensemble pur et un ensemble mixte est semblable sous le rapport des états particuliers à la composition d'une lumière cohérente et d'une lumière non cohérente; lors du calcul des probabilités on additionne les amplitudes lorsqu'il s'agit d'un ensemble pur et les intensités lorsqu'il s'agit d'un ensemble mixte.

§ 15. Relations d'incertitude

Nous allons aborder maintenant l'étude de la propriété la plus importante des ensembles quantiques, que l'on désigne sous le nom de relation d'incertitude.

En mécanique classique ce qui nous intéresse ce sont les trajectoires des particules ainsi que leur mouvement le long de ces trajectoires.

On pourrait penser que la mécanique quantique conduit à une certaine description statistique de ce mouvement classique, comme le fait la mécanique statistique classique. Or des considérations simples montrent bien qu'il n'en est pas ainsi. Dans le domaine du microcosme les grandeurs mécaniques se trouvent entre elles dans des rapports différents de ceux qui existent dans le domaine des phénomènes macroscopiques et qui sont décrits par la mécanique classique.

La notion du mouvement d'une particule le long d'une trajectoire implique nécessairement qu'à tout instant on peut définir une coordonnée x et une impulsion p_x bien déterminées. La coordonnée indique la position de la particule tandis que l'impulsion montre comment varie cette position au cours d'un intervalle de temps infiniment court:

$$x + dx = x + \frac{p_x}{m} dt = x + v_x dt, \qquad (15.1)$$

m étant la masse et v_x la vitesse de la particule.

Les particules appartenant à un ensemble statistique présentent des impulsions et des coordonnées les plus diverses; mais si l'ensemble considéré est classique on peut toujours dégager plusieurs sous-ensembles, caractérisés chacun par des impulsions et des coordonnées bien déterminées. Un ensemble quantique ne peut, lui, être décomposé de cette manière, ce qui témoigne de ce que la corrélation entre la position et l'impulsion d'une particule est tout autre qu'en mécanique classique.

Pour faciliter l'étude de cette propriété particulièrement importante des phénomènes du microcosme, nous mettrons à profit les expériences de diffraction des particules. Le résultat essentiel de ces expériences est consigné dans la formule de De Broglie, établissant une relation entre l'impulsion et la longueur d'onde:

$$p = \frac{2\pi\hbar}{\lambda}. \tag{15.2}$$

Si par λ on entend vraiment une longueur d'onde, cette grandeur ne saurait être fonction des coordonnées quelle que soit la nature de l'onde. Une expression telle que « au point x la longueur d'onde est égale à λ » n'a aucun sens, puisqu'une longueur d'onde est par définition la caractéristique d'une onde sinusoïdale s'étendant à l'infini dans l'espace (de $x = -\infty$ jusqu'à $x = +\infty$). On pourrait dire que λ est une « fonction » de la forme de l'onde, jamais qu'elle est fonction des coordonnées d'un point. Le deuxième membre de (15.2) ne peut donc être fonction d'une coordonnée x. Il en découle que le premier membre, donc l'impulsion p ne peut, elle non plus, être fonction de la coordonnée x.

Il est tout aussi impossible de trouver une réponse à la question « quelle est à un instant donné la fréquence d'oscillation d'un pendule », puisque par définition la notion de fréquence implique l'observation d'un grand nombre d'oscillations du pendule.

Nous arrivons ainsi à conclure que si la relation de De Broglie (15.2) est exacte, l'*impulsion p d'une particule ne peut être fonction de sa coordonnée x*. Dans le domaine du microcosme l'expression « au point x l'impulsion de la particule est égale à p » est dénuée de sens.

Par conséquent il n'existe pas dans le microcosme d'ensembles de particules dont les impulsions et les coordonnées auraient simultanément des valeurs déterminées.

Démontrons cette conclusion de la plus haute importance tout d'abord pour un ensemble constitué par le groupe d'ondes que nous avons considéré au § 7. Nous y avons établi que le groupe d'ondes défini par

$$\psi(x, t) = \int_{k_0-\Delta k}^{k_0+\Delta k} c(k)\, e^{-i(\omega t - kx)}\, dk \tag{15.3}$$

pouvait être représenté par une expression de la forme (cf. (7.9))

$$\psi(x, t) = 2\, c(k_0)\, \frac{\sin\left[\left(\frac{d\omega}{dk}\, t - x\right)\Delta k\right]}{\frac{d\omega}{dk}\, t - x}\, e^{-i(\omega_0 t - k_0 x)}. \tag{15.4}$$

A un instant donné t l'intensité $|\psi|^2$ de ce groupe d'ondes est représentée fig. 15. Le double de la distance de séparation du point correspondant au maximum $|\psi|^2$ et du point correspondant au premier minimum d'intensité peut servir d'unité de mesure des dimensions du groupe d'ondes. Désignons-le par $2\,\Delta x$. On tire de (15.4) que $\Delta x = \pi/\Delta k$, autrement dit

$$\Delta x \cdot \Delta k = \pi. \tag{15.5}$$

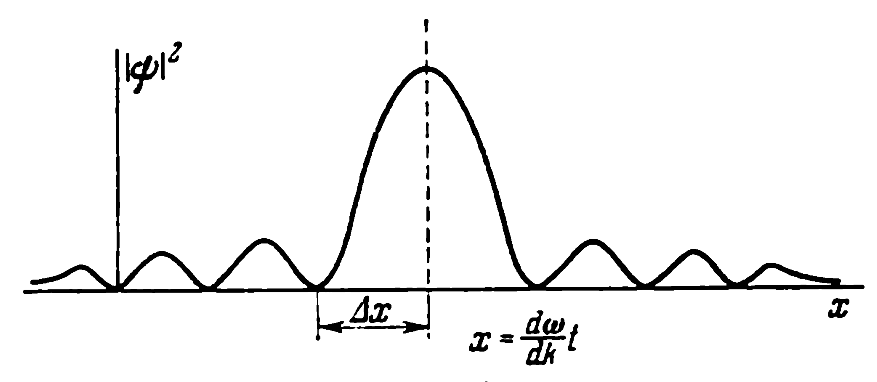


Fig. 15. Variation de l'intensité $|\psi|^2$ dans un groupe d'onde en fonction de x à un instant t donné.

Cette corrélation de nature purement ondulatoire, valable quelles que soient les ondes concernées, montre que le produit de l'extension linéaire Δx du groupe d'ondes par l'intervalle de nombres d'ondes Δk caractérisant les ondes constituant le groupe est une quantité constante, égale à π.

Dans le cas tout particulier où nous voudrions émettre un signal radio de très courte durée (Δx petit) on décèlerait que ce signal comporte nécessairement un certain nombre d'ondes monochromatiques de longueurs d'onde différentes et d'intensités notables. De ce fait ce signal pourrait être perçu par des récepteurs accordés sur des longueurs d'onde différentes. Si on désire par contre que notre signal ne soit reçu que par des récepteurs accordés sur une seule longueur d'onde, on devrait émettre des signaux monochromatiques, donc, selon (15.5), d'une durée suffisamment longue.

Revenons maintenant à la mécanique quantique. D'après l'équation de De Broglie $p_x = \hbar k$, et par conséquent si k varie d'une quantité inférieure ou égale à Δk, l'impulsion p varie de

$$\Delta p_x = \hbar \Delta k. \tag{15.6}$$

En identifiant le groupe d'ondes (15.3) avec un groupe d'ondes de De Broglie, et en multipliant par $\hbar$ les deux membres de (15.5), on obtient en tenant compte de (15.6)

$$\Delta p_x \cdot \Delta x = \pi \hbar. \tag{15.7}$$

La signification que prennent dans (15.7) les grandeurs Δp_x et Δx apparaît à l'aide des considérations suivantes. Si nous mesurons les coordonnées des particules se trouvant dans un état défini par le groupe d'on-

des de De Broglie (15.3) la valeur moyenne des résultats de mesure des coordonnées sera, à l'instant t, $\bar{x} = \frac{d\omega}{dk} t$. Quant aux résultats des différentes mesures, ils seront dispersés tout autour de $\bar{x}$ dans un intervalle $\pm\Delta x$. La quantité Δx représente l'incertitude sur la coordonnée x. La mesure de l'impulsion p_x des particules se trouvant dans le même état donnera une valeur moyenne $\bar{p}_x = p_0 = \hbar k_0$, tandis que les résultats individuels seront répartis dans un intervalle $\Delta p_x = \pm\hbar \cdot \Delta k_x$ centré sur p_0. La quantité Δp_x est l'incertitude sur la valeur de l'impulsion p_x.

C'est pour cette raison que l'on désigne la relation (15.7) sous le nom de relation d'incertitude pour l'impulsion p_x et la coordonnée x qui lui est conjuguée. Cette relation a été établie par Heisenberg et constitue l'un des résultats les plus essentiels de la mécanique quantique moderne; elle montre que plus le groupe d'onde est tassé, donc que les coordonnées des particules sont mieux définies (Δx petit), plus grande est l'imprécision de la valeur de l'impulsion (Δp_x grand) et inversement.

Démontrons maintenant la validité de la relation d'incertitude pour n'importe quel état des particules caractérisé par n'importe quelle fonction d'onde ψ. Pour simplifier nous ne considérons que le cas unidimensionnel, la généralisation aux cas multidimensionnels est triviale. Considérons donc un état donné de la particule, représenté par la fonction d'onde $\psi(x)$ [1]). Nous poserons que la fonction d'onde est normée à l'unité dans tout l'intervalle compris entre $-\infty$ et $+\infty$.

Afin de donner une démonstration rigoureuse de la relation d'incertitude nous commencerons par définir une échelle de mesure des écarts que présentent les résultats des mesures de l'impulsion p et de la coordonnée x par rapport à leurs valeurs moyennes $\bar{p}_x$ et $\bar{x}$; autrement dit nous voulons préciser ce qu'il faut entendre par les « incertitudes » Δp_x et Δx.

En qualité d'étalon pour ces mesures nous adopterons les *écarts quadratiques moyens* $\overline{(\Delta p_x)^2}$ et $\overline{(\Delta x)^2}$ qui sont utilisés en statistique [2]). Désignons par $\bar{x}$ la valeur moyenne de la grandeur x. Lorsqu'une expérience nous donne le résultat x, l'écart de ce résultat par rapport à la valeur moyenne $\bar{x}$ sera égal à $\Delta x = x - \bar{x}$. Il est évident que la valeur moyenne de cet écart est toujours égale à zéro:

$$\overline{\Delta x} = \bar{x} - \bar{\bar{x}} = \bar{x} - \bar{x} = 0,$$

c'est pourquoi on utilisera pour fixer les écarts des résultats de mesure par rapport à la moyenne non pas $\overline{\Delta x}$, mais $\overline{(\Delta x)^2}$, la moyenne des carrés des écarts individuels.

---

[1]) Il n'est pas nécessaire d'expliciter la variable temps, car tout ce qui suit reste valable à n'importe quel instant t.

[2]) Les quantités $\sqrt{\overline{(\Delta p_x)^2}}$ et $\sqrt{\overline{(\Delta x)^2}}$ sont appelées « valeurs standard » ou « dispersion ».

Partant de ces considérations on écrira:

$$\overline{(\Delta x)^2} = \overline{(x - \bar{x})^2} = \overline{x^2} - \bar{x}^2, \qquad (15.8)$$

$$\overline{(\Delta p_x)^2} = \overline{(p_x - \bar{p}_x)^2} = \overline{p_x^2} - \bar{p}^2. \qquad (15.9)$$

Sans porter préjudice à la généralité de notre démonstration, nous pouvons choisir pour nos calculs ultérieurs un système de coordonnées *ad hoc*. Il est commode de placer l'origine des coordonnées au point $\bar{x}$, ce qui conduit à poser $\bar{x} = 0$. Imposons encore que ce système de coordonnées se déplace avec le centre $\bar{x}$ de la répartition, ce qui conduit à poser $\bar{p}_x = 0$. Dans ce système de coordonnées les égalités (15.8) et (15.9) s'écrivent

$$\overline{(\Delta x)^2} = \overline{x^2}, \qquad (15.10)$$

$$\overline{(\Delta p_x)^2} = \overline{p_x^2}. \qquad (15.10')$$

D'après (13.1) et (13.11) on doit avoir alors

$$\overline{(\Delta x)^2} = \overline{x^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)\, x^2 \psi(x)\, dx, \qquad (15.11)$$

$$\overline{(\Delta p_x)^2} = \overline{p_x^2} = -\hbar^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \frac{d^2\psi(x)}{dx^2}\, dx. \qquad (15.11')$$

Il nous reste à établir une corrélation entre $\overline{(\Delta p_x)^2}$ et $\overline{(\Delta x)^2}$. Nous utiliserons pour cela l'intégrale

$$I(\xi) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \xi x \psi + \frac{d\psi(x)}{dx} \right|^2 dx, \qquad (15.12)$$

d'une variable auxiliaire réelle ξ. Nous pouvons mettre en évidence le carré du module:

$$I(\xi) = \xi^2 \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 |\psi|^2\, dx + \xi \int_{-\infty}^{+\infty} x \left(\frac{d\psi^*}{dx} \psi + \right.$$

$$\left. + \psi^* \frac{d\psi}{dx} \right) dx + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\psi^*}{dx} \frac{d\psi}{dx}\, dx. \qquad (15.13)$$

Posons

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 |\psi|^2\, dx = \overline{(\Delta x)^2}, \qquad (15.14)$$

$$B = -\int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{d}{dx}(\psi^* \psi)\, dx = \int \psi^* \psi\, dx = 1, \qquad (15.14')$$

$$C = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\psi^*}{dx} \frac{d\psi}{dx}\, dx = -\int \psi^* \frac{d^2 \psi}{dx^2}\, dx = \frac{\overline{(\Delta p_x)^2}}{\hbar^2} \qquad (15.14'')$$

(nous avons effectué ici une intégration par parties) [1]). On écrira alors

$$I(\xi) = A\xi^2 - B\xi + C \geqslant 0. \qquad (15.15)$$

Puisque $I(\xi)$ n'est jamais négatif (ξ étant une variable réelle), les racines de l'équation

$$I(\xi) = 0 \qquad (15.16)$$

sont complexes. D'après le théorème bien connu sur les racines des équations du second degré, il faut pour cela que

$$4\,AC \geqslant B^2. \qquad (15.17)$$

En portant dans cette inégalité les expressions correspondantes de A, B, C (15.14), (15.14') et (15.14'') nous parvenons à la relation entre $\overline{(\Delta p_x)^2}$ et $\overline{(\Delta x)^2}$ que nous avons cherché à établir:

$$\overline{(\Delta p_x)^2}\ \overline{(\Delta x)^2} \geqslant \frac{\hbar^2}{4}. \qquad (15.18)$$

C'est l'*expression la plus générale et la plus stricte du principe d'incertitude.* Nous avons démontré qu'il ne peut exister d'ensembles quantiques pour lesquels les écarts quadratiques moyens pour l'impulsion $\overline{(\Delta p_x)^2}$ et pour la coordonnée $\overline{(\Delta x)^2}$ puissent être simultanément nuls.

Bien au contraire nous voyons parfaitement bien qu'à mesure que l'écart quadratique moyen de l'une de ces grandeurs diminue, l'écart quadratique moyen de l'autre grandeur augmente. Il en découle qu'il est impossible d'imaginer une expérience qui permettrait de définir en même temps x et p_x; en effet la réalisation d'une telle expérience implique l'existence d'états pour lesquels on aurait simultanément $\overline{(\Delta p_x)^2} = 0$ et $\overline{(\Delta x)^2} = 0$, ce qui est en contradiction avec le principe d'incertitude; or celui-ci est basé en dernière analyse sur l'équation de De Broglie: $p = \frac{2\pi\hbar}{\lambda}$. Par ailleurs dans le domaine où cette équation est en vigueur (domaine du microcosme) les procédés que l'on doit mettre en œuvre pour déterminer la coordonnée x et l'impulsion p_x d'une particule doivent être distincts, les possibilités de l'un excluant celles de l'autre car

[1]) Nous avons également profité de ce que $\psi^* \psi$ étant intégrable, les dérivées de ψ, de même que la fonction ψ elle-même disparaissent pour $x = \pm\infty$.

on ne peut trier des particules que d'après leurs impulsions ou d'après leurs coordonnées [1]).

Cette conclusion tient à ce que tout procédé de localisation d'une particule modifie son impulsion; la mécanique quantique permet de prédéterminer sur une base statistique la variation résultante de l'impulsion.

Puisque toute localisation de la particule donne lieu à une variation de son impulsion, la notion de trajectoire ne peut être utilisée pour décrire le mouvement des particules du microcosme.

La mécanique quantique a donc affaire à des entités absolument nouvelles, n'obéissant pas aux lois classiques de mouvement de points matériels.

L'expression même de « relation d'incertitude » sous-entend la non-applicabilité des lois classiques, puisque la notion d'incertitude n'apparaît que lorsqu'on applique abusivement des grandeurs de la physique classique à des entités étrangères.

Nous présentons dans le paragraphe suivant quelques exemples illustrant ces considérations.

§ 16. Exemples d'application du principe d'incertitude

Considérons pour commencer le procédé de mesure de la coordonnée d'une particule utilisant une fente. L'état initial de la particule est représenté par une onde de De Broglie plane ψ_p.

Posons que cette onde se propage le long de la direction OX. L'état considéré est caractérisé par le fait que l'impulsion de la particule a une valeur parfaitement déterminée, soit

$$p_x = p, \; p_y = p_z = 0. \tag{16.1}$$

Nous avons donc affaire à un ensemble de particules d'impulsion donnée.

La position des particules de cet ensemble (leurs coordonnées) est par contre absolument indéterminée $|\psi_p|^2 = \text{const}$, ce qui signifie que toutes les positions sont également probables. Essayons de fixer ne soit-ce qu'une seule des coordonnées des particules, la coordonnée y par exemple.

Prenons pour ce faire un écran présentant une fente et disposons-le de telle sorte que son plan soit perpendiculaire à la direction de propagation des ondes (fig. 16). Désignons par d la demi-largeur de la fente. Si la particule traverse cette fente, sa coordonnée sera fixée, à l'instant de son passage, par la position de la fente à sa demi-largeur d près. Etant donné que nous connaissons l'impulsion le long de OY ($p_y = 0$), il semble à première vue que nous ayons réussi à déterminer simultanément et l'impulsion p_y et la coordonnée y de la particule. Or nous avons omis de tenir

[1]) L'auteur a montré (J. Phys. U.R.S.S., 2, 71 (1940)) qu'il n'existe aucune fonction de répartition qui, étant dépendante de (p, x), pourrait représenter un ensemble quantique quel qu'il soit (cf. § 46 de ce cours).

compte de ce qu'à proximité de la fente se manifeste un effet de diffraction: en passant par la fente la direction de propagation des ondes se modifie. En interposant un écran avec fente on modifie l'impulsion de la particule, qui ne peut conserver la valeur qu'elle avait en l'absence de cet écran.

La valeur moyenne de l'impulsion p_y le long de l'axe OY reste invariable, $\bar{p}_y = 0$, du fait que la diffraction provoquée par la fente est symétrique. Évaluons l'écart Δp_y que peut présenter l'impulsion p_y par rapport à sa valeur moyenne. Si nous faisons dévier le rayon de l'axe OX il se trouvera bientôt dans une position correspondant à un minimum de diffraction (si on continue on arrivera à un maximum de diffraction, puis à un autre minimum, etc.). Désignons par α l'angle que fait alors cette direction du faisceau avec l'axe OX. La plus grande intensité des ondes correspond donc à l'intervalle angulaire compris entre $-\alpha$ et $+\alpha$. La valeur α est définie par la condition que les rayons issus des deux moitiés de la fente sous l'angle α se neutralisent mutuellement (différence de phase égale à π). En désignant par λ la longueur de l'onde, nous retrouvons pour l'angle α la relation bien connue:

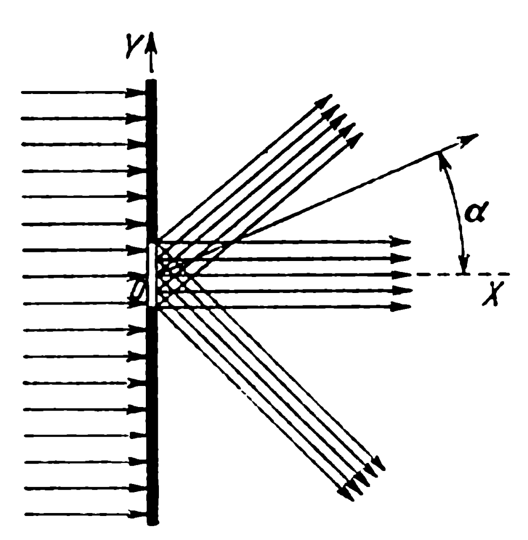


Fig. 16. Schéma illustrant les mesures de y et de p_y. Effet de diffraction par la fente de l'écran

$$\sin\,\alpha = \frac{\lambda}{2d}\cdot \qquad (16.2)$$

La demi-largeur d de la fente est précisément l'imprécision Δy de la mesure de la coordonnée y.

Quant au produit p sin α, c'est la projection de l'impulsion sur l'axe OY. Or comme les plus grandes intensités des ondes de De Broglie se trouvent dans l'intervalle compris entre les angles $-\alpha$ et $+\alpha$, la majorité des résultats de mesure de l'impulsion se trouvera comprise entre $-p \sin \alpha$ et $+p \sin \alpha$, ce qui signifie que la dispersion des résultats par rapport à la valeur moyenne $\bar{p}_y = 0$ est $\Delta p_y = p \sin \alpha$.

Comme d'après la relation de De Broglie $p = 2\pi\hbar/\lambda$, $\Delta p_y = 2\pi\hbar \sin\alpha/\lambda$ et comme $d = \Delta y$, on tire de (16.2)

$$\Delta p_y\, \Delta_y = \pi\hbar. \qquad (16.3)$$

Cette égalité montre que lorsque la précision des mesures de localisation des particules augmente (Δy devient plus petit, lorsque la largeur de la

fente diminue), les déterminations de leurs impulsions deviennent de plus en plus imprécises (Δp_y grand); l'inverse est tout aussi vrai [1]).

Du fait de la diffraction par la fente la fixation de la coordonnée de la particule rend indéterminée son impulsion p_y de sorte qu'après la traversée de la fente la particule appartient à un autre ensemble quantique où Δp_y n'est plus nul.

Considérons maintenant un exemple différent, celui d'une plaque photosensible idéale. Nous entendons par là que nous assimilons la plaque sensible à un système d'atomes occupant des positions fixes, et l'ionisation de l'un de ces atomes à l'enregistrement d'une image. En réalité l'ionisation d'un atome actif déclenche une réaction en chaîne qui donne lieu à l'apparition d'un grain sensibilisé. Après le traitement dans un bain révélateur ce grain apparaît comme un point noir que l'on observe dans la pratique courante.

On ne peut considérer qu'un atome occupe une position fixe ou qu'il évolue autour d'un point fixe que s'il possède une masse importante [2]). Une plaque photographique « idéale » devrait être constituée par des atomes infiniment lourds et de dimension suffisamment petite, puisque c'est cette dimension qui détermine l'étendue de la région d'ionisation.

Nous montrerons au § 51 que la fonction d'onde d'un électron appartenant à un atome n'est différente de zéro que dans une région d'étendue approximativement égale à $a = \hbar/\sqrt{2\mu I}$, où I est l'énergie d'ionisation de l'atome et μ la masse de l'électron. La valeur de a est de l'ordre de grandeur de l'incertitude sur la position de l'électron dans l'atome. L'incertitude sur l'impulsion de cet électron sera donc égale à $\Delta p \approx \hbar/a$. Dans ces expériences nous ne pouvons pas déterminer en quel point précis s'est produite l'ionisation d'un atome, car tout ce que nous savons c'est que la dimension de la région où a eu lieu la collision est approximativement égale à a. On peut en conclure que la coordonnée x de l'électron tombant sur la plaque photographique est au mieux connue à $\Delta x \approx a$

---

[1]) On notera que pour démontrer ce résultat nous avons mis à profit le fait que la diffraction ne modifie ni la longueur d'onde λ, ni l'impulsion totale p de la particule. Il en résulte que la plus grande valeur de Δp_y est p, ce qui correspond au cas d'une particule se déplaçant parallèlement à l'écran. Or on pourrait en conclure qu'en déterminant l'impulsion à $\Delta p_y = p$ près on arriverait à rendre aussi précise qu'on le voudrait la mesure de la coordonnée y en réduisant toujours plus la largeur de la fente. Mais cette conclusion est en contradiction avec (15.7) et ce pour la raison suivante. Notre démonstration n'est pas rigoureuse, car elle ne vaut que tant que la longueur d'onde λ est de l'ordre de grandeur de la largeur de la fente. Lorsque cette dernière diminue, la structure du champ d'onde au-delà de l'écran devient plus complexe et on ne peut plus lui assigner une longueur d'onde λ bien définie, comme on le fait ci-dessus. Nous voyons ainsi que la relation (15.7) est toujours valable.

[2]) Appliquons en effet la relation d'incertitude $\Delta p_x = M\Delta v_x$, où M est la masse de l'atome et v_x sa vitesse; nous en tirons $\Delta v_x = \hbar/M\Delta x$; il en découle que Δx et Δv_x ne peuvent être tous deux petits que si M est grand. Une particule infiniment lourde peut donc occuper une position parfaitement déterminée et avoir tout à la fois une vitesse également déterminée (notamment elle peut être immobile).

près. Comme d'autre part la collision se produit avec un électron de l'atome, et que l'incertitude sur la valeur de l'impulsion de cet électron est $\Delta p \approx \hbar/a$, après collision la même incertitude sur l'impulsion Δp_x sera attachée à l'électron dont on détermine la position. En multipliant $\Delta x \approx a$ par $\Delta p_x \approx \hbar/a$ il vient

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \approx \hbar. \tag{16.4}$$

La mesure des coordonnées d'une particule est toujours liée à une action notable de l'appareil de mesure sur la particule. Dans le cas considéré où on photographie la position de la particule, la détermination de cette position n'est rendue possible que par l'ionisation de l'atome. Pour assurer l'ionisation il faut dépenser une énergie I qui provient de la réserve d'énergie de la particule elle-même. En désignant par p_0 l'impulsion de la particule avant sa collision avec la plaque, on doit avoir

$$\frac{p_0^2}{2\mu} > I = \frac{\hbar^2}{2\mu a^2} = \frac{\hbar}{2\mu\,\overline{(\Delta x)^2}}. \tag{16.5}$$

Si cette condition n'est pas remplie l'enregistrement photographique est impossible.

Ce schéma du processus de photographie convient parfaitement à la description du processus de formation des traces du passage d'une particule dans une chambre de Wilson. Ces traces sont en effet dues à des actes successifs d'ionisation d'atomes de gaz remplissant la chambre de Wilson, et représentent donc une succession de « photographies » dans l'acception du terme donné ci-dessus [1]) (fig. 17).

D'après (16.5) on peut conclure que la formation d'une trace dans la chambre de Wilson exige que l'impulsion p_0 de la particule photographiée satisfasse à l'inégalité $p_0 > \sqrt{2\mu I}$.

Examinons maintenant un procédé indirect de détermination des coordonnées de microparticules. Nous allons montrer que dans ce cas également on verra apparaître des ensembles satisfaisant à la relation d'incertitude. En qualité d'exemple d'une détermination indirecte de la position d'une particule nous considérerons le procédé d'observation au microscope (fig. 18). Illuminons la particule située en un point voisin de $x = 0$ par une lumière de longueur d'onde λ. Le faisceau lumineux est dirigé le long de l'axe OX. Dans l'objectif du microscope ne parvient qu'un faisceau de lumière diffusée. D'après la théorie du microscope la position

[1]) Dans une chambre de Wilson la trace d'une particule est rendue visible grâce à la condensation de vapeurs sur les ions formés et non aux ions eux-mêmes. Pendant le temps nécessaire pour photographier ces traces les ions arrivent à s'éloigner notablement de leurs positions d'origine. De ce fait la précision avec laquelle on arrive pratiquement à déterminer les positions d'une particule par le procédé de la chambre de Wilson est beaucoup plus petite que la précision théorique, celle-ci n'étant fonction que du rayon atomique; en fait la précision réelle dépend des dimensions des gouttelettes et de leur dérive pendant la prise de vues.

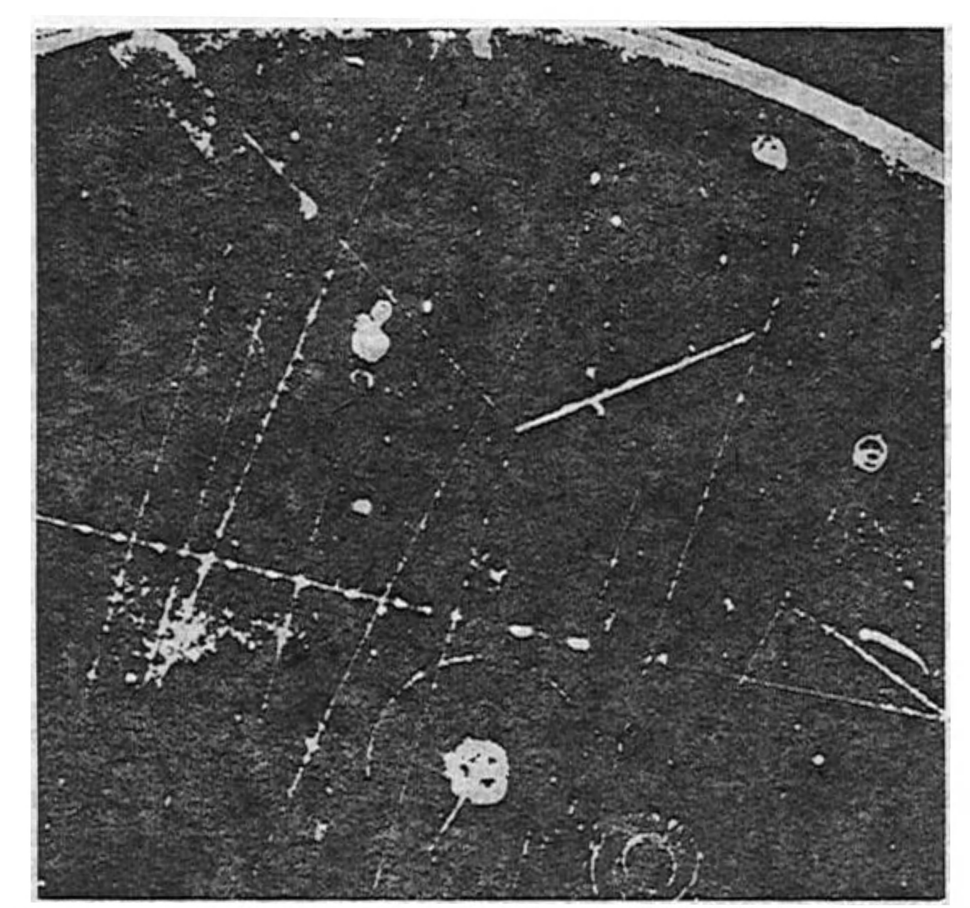


Fig. 17. Traces de mésons π d'une énergie de 150 MeV dans une chambre de Wilson.

de la particule n'est déterminable qu'à Δx près, avec $\Delta x \approx \frac{\lambda}{\sin \varepsilon}$, où 2ε est l'angle sous lequel on voit de la position de l'objet examiné l'objectif du microscope [1]). Par ce procédé on peut donc assurer le tri de particules constituant un ensemble caractérisé par $\overline{\Delta x} \approx \lambda / \sin \varepsilon$. En choisissant λ suffisamment petit on peut en principe rendre $\overline{\Delta x}$ aussi petit que l'on veut. Cependant à chaque acte de diffusion l'impulsion du photon varie, et comme on peut le voir sur la fig. 18, la projection sur l'axe OX de cette variation d'impulsion doit être comprise dans les limites définies par $\pm \frac{2\pi\hbar}{\lambda} \sin \varepsilon$ $\left(\frac{2\pi\hbar}{\lambda} = \frac{\hbar\omega}{c}\right.$ est l'impulsion du photon$\left.\right)$. Cette impulsion est transmise aux particules dont les impulsions sont alors

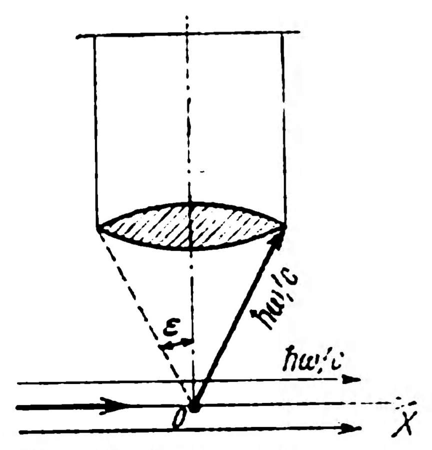


Fig. 18. Schéma illustrant la détermination des coordonnées de position d'une particule à l'aide d'un microscope.

[1]) L'erreur $\Delta x \approx \lambda/\sin \varepsilon$ provient des effets de diffraction à l'entrée de l'objectif du microscope.

dispersées dans les limites définies par $\Delta p_x \approx \frac{2\pi\hbar}{\lambda} \sin\varepsilon$. D'après ces considérations la sélection d'un ensemble de particules localisées dans une petite région de l'espace (Δx) n'est possible qu'en utilisant des radiations de courte longueur d'onde λ, donc de grands quanta, ce qui signifie une importante action énergétique; d'autre part un ensemble caractérisé par une faible valeur de Δx présentera un Δp_x important. En multipliant Δx par Δp_x on trouve $\Delta p_x \cdot \Delta x \approx 2\pi\hbar$[1]).

Lorsqu'on a affaire à des particules qui ne sont pas libres, seules les mesures indirectes sont utilisables. Ainsi, par exemple, la coordonnée d'un électron faisant partie d'un atome se détermine par l'étude de la diffusion d'un faisceau de particules libres (électrons, rayons X). Les informations que l'on recueille dans ces conditions concernent alors non pas la position d'un électron dans un atome isolé, mais la répartition des positions des électrons d'un grand nombre d'atomes se trouvant dans un seul et même état; on détermine donc directement $|\psi(x)|^2$ (cf. théorie de collision, § 79).

Pour conclure nous donnerons encore un exemple de détermination des coordonnées d'une particule. Considérons une particule contenue dans une boîte dont les parois sont imperméables à cette particule. Soit l la dimension initiale de la boîte. Rapprochons les parois de la boîte ($l \to 0$). La position du centre de la boîte fixera finalement la position de la particule. Comme par hypothèse les parois de la boîte sont imperméables pour la particule, la fonction d'onde de la particule n'est différente de zéro qu'à l'intérieur de la boîte. Il en résulte que $\overline{(\Delta x)^2} \approx l^2$. A mesure que diminue le volume de la boîte, la dispersion des valeurs de l'impulsion doit augmenter

$$\overline{(\Delta p)^2} \geqslant \frac{\hbar^2}{4l^2}.$$

Dans ces conditions $\bar{p} = 0$ et l'énergie moyenne de la particule est donc égale à

$$E = \frac{\overline{(\Delta p)^2}}{2\mu} \geqslant \frac{\hbar^2}{8\mu l^2}.$$

La contraction de la boîte exige donc une dépense d'énergie, et à mesure que le volume de localisation de la particule diminue ($\Delta x = l \to 0$) cette dépense d'énergie croît au-delà de toute limite. Il en résulte que plus le

[1]) Dans certaines publications ces expériences sont traitées comme si on n'avait affaire qu'à une seule particule. Or en n'utilisant qu'une seule particule on ne peut obtenir qu'un seul acte de diffusion (aussitôt après cette particule fera partie d'un autre ensemble); un seul quantum diffusé ne peut suffire pour localiser une particule (il n'y aura pas d'image dans le plan focal). Une théorie mathématique correcte basée sur l'interprétation statistique de la fonction ψ a été établie par Mandelstamm (L. Mandelstamm, *Cours d'optique, de théorie de la relativité et de mécanique quantique*, M., 1972 (en russe)).

volume dans lequel se trouve localisée la particule devient petit, plus l'énergie de la particule doit devenir grande. L'expérience confirme cette curieuse déduction de la théorie quantique. Ainsi, par exemple, les électrons faisant partie des atomes (dimension atomique 10^{-9}-10^{-8} cm) ont une énergie de 10 à 100 eV, tandis que les nucléons du noyau (dimensions des noyaux atomiques $\sim 10^{-13}$ cm) ont une énergie d'environ 1 MeV.

Passons maintenant aux mesures de l'impulsion. Examinons tout d'abord les expériences de diffraction que nous avons choisies expressément pour la mesure de l'impulsion. La fig. 14 représente un réseau de diffraction, le faisceau incident i et les faisceaux diffractés r, d, . . .

Désignons par l la largeur du faisceau primaire et par d le paramètre de réseau. Le nombre efficace de traits du réseau est alors $N = l/d$. D'après la théorie de diffraction un tel réseau permet de différencier les ondes λ et $\lambda + \Delta\lambda$, avec

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda}{N} = \lambda \frac{d}{l} \cdot \tag{16.6}$$

C'est le pouvoir séparateur du réseau de diffraction. Notre réseau de diffraction divisera alors l'ensemble initial en deux autres ensembles r et d, par exemple, chacun caractérisé par sa propre valeur de l'impulsion à condition que la différence de ces impulsions soit supérieure à

$$\Delta p = \frac{2\pi\hbar\, \Delta\lambda}{\lambda^2} = \frac{2\,\pi\hbar}{\lambda} \frac{d}{l} \cdot \tag{16.7}$$

Pour qu'une subdivision en faisceaux soit possible (c'est la condition même d'une mesure d'impulsion), nous devons éloigner notre cylindre de Faraday à une distance Δx (mesurée le long de l'axe du faisceau r ou d) qui doit être plus grande que l/α, α étant l'angle entre les axes des faisceaux r et d. On aura donc $\Delta p \cdot \Delta x > 2\,\pi\hbar \frac{d}{\lambda} \cdot \frac{1}{\alpha} \cdot$ Or comme d et λ sont comparables [1]), et que l'angle α est petit on écrira finalement

$$\Delta p \cdot \Delta x > 2\,\pi\hbar. \tag{16.8}$$

Autrement dit le produit de l'étendue du faisceau Δx (région où se trouve la particule) par l'incertitude Δp sur la valeur de l'impulsion, qui est déterminée par la valeur finie du pouvoir séparateur du réseau, doit être plus grand que $2\,\pi\hbar$.

Considérons encore le procédé de détermination de l'impulsion des particules par mesure de la fréquence de la lumière diffusée. Pour simplifier nous nous limiterons au problème à une dimension. Soient p_x l'impulsion de la particule avant sa collision avec un quantum de lumière et p'_x son impulsion après collision. Soient ω la fréquence de la lumière

---

[1]) Si $\lambda \gg d$ on n'observerait aucun effet de diffraction.

incidente et ω' la fréquence de la lumière diffusée. Appliquant la loi de conservation de l'énergie on écrira

$$\hbar\omega - \hbar\omega' = \frac{1}{2\mu}\left(p_x'^2 - p_x^2\right), \qquad (16.9)$$

et en vertu de la loi de conservation de l'impulsion on aura d'autre part

$$\frac{\hbar\omega}{c} + \frac{\hbar\omega'}{c} = p_x' - p_x. \qquad (16.10)$$

Les impulsions sont données alors par

$$p_x = \mu c\,\frac{\omega - \omega'}{\omega + \omega'} - \frac{\hbar(\omega + \omega')}{2c}, \qquad (16.11)$$

$$p_x' = \mu c\,\frac{\omega - \omega'}{\omega + \omega'} + \frac{\hbar(\omega + \omega')}{2c}. \qquad (16.11')$$

Connaissant ω et ω' on peut donc déterminer l'impulsion p_x de la particule incidente. Cette expérience ne nous fournit cependant aucune information relative à la position de la particule. L'endroit où se produit la diffusion reste indéterminé. Nous aurions pu déterminer sa position à Δx près, si nous avions utilisé non pas une onde monochromatique mais un signal de largeur Δx. Or nous savons bien qu'un tel signal comporte toute une gamme de fréquences: $\Delta k_x = \frac{\Delta\omega}{c} \approx \frac{\pi}{\Delta x}\cdot$ Dans ces conditions l'impulsion des particules aurait été déterminée avec une incertitude inférieure à $\Delta p_x = \hbar\Delta k_x = \frac{\hbar\Delta\omega}{c}$; on en tire $\Delta p_x\cdot\Delta x > \pi\hbar$.

Examinons pour conclure ce paragraphe une expérience largement utilisée dans la pratique. Posons que l'on cherche à déterminer l'impulsion p d'un neutron par étude de sa collision avec un proton; nous admettrons que l'impulsion initiale du proton était égale à zéro. Après collision (on considère le cas d'un choc central) l'impulsion du neutron devient nulle et celle du proton égale à l'impulsion initiale p du neutron (en postulant que leurs masses sont égales). On peut mesurer cette impulsion en mesurant, par exemple, dans une chambre de Wilson l'incurvation que subit la trace du proton sous l'action d'un champ magnétique appliqué. Cette mesure fournit en même temps la valeur initiale de l'impulsion du neutron. Cependant cette expérience ne donne aucune indication sur l'endroit où s'est produite la collision. En utilisant la chambre de Wilson nous pouvons indiquer cet endroit puisque c'est l'origine de la trace marquant la trajectoire du proton ayant subi le choc. Nous avons déjà montré que la méthode de la chambre de Wilson ne permet de fixer la position d'une particule et donc l'origine de la trace qu'à $\Delta x \approx a$ près (a — dimension de l'atome)[1]. Quant à l'impulsion de la particule elle ne sera connue

[1]) C'est là le maximum de précision donné par la théorie, mais jamais atteint en pratique (cf. renvoi en bas de la page 71).

qu'à $\Delta p \approx h/a$ près, et c'est dans cette approximation que peut être déterminée l'impulsion du proton. L'impulsion du neutron sera donc connue avec la même imprécision. Le produit des incertitudes est à nouveau $\Delta p \cdot \Delta x \gg \hbar$.

Ces différents exemples montrent bien qu'il n'y a aucune contradiction entre l'établissement sur la base de principes généraux de la mécanique quantique de la relation d'incertitude et les particularités des dispositifs de mesure.

§ 17. Rôle des appareils de mesure

Quels que soient les phénomènes étudiés par les méthodes statistiques, les appareils de mesure utilisés d'une part pour mettre en évidence les ensembles statistiques et d'autre part pour déterminer les lois de répartition qui les régissent, doivent se situer en dehors de ces ensembles. Cela signifie qu'ils ne doivent pas comporter d'éléments aléatoires, propres aux systèmes statistiques à l'étude.

Cependant tout appareil de mesure, comme tout corps, est composé d'atomes, de molécules ou d'autres formations microscopiques qui tous effectuent différents mouvements et du point de vue de la mécanique quantique appartiennent donc à un certain ensemble quantique. A première vue il peut sembler que les difficultés d'interprétation soient inévitables. Mais la mécanique quantique a trouvé un moyen extrêmement ingénieux et élégant pour surmonter ces difficultés: *l'aménagement de l'appareil de mesure doit être tel que son fonctionnement ne fasse intervenir en dernière analyse que ses propriétés classiques, c'est-à-dire des propriétés où la constante de Planck h ne joue aucun rôle.* On dira d'un tel instrument que c'est un instrument « classique » ou encore « macroscopique », et que par essence il ne comporte aucun élément régi par les lois de la statistique quantique.

Tous les exemples de détermination de p_x et de x que nous avons cités au § 16 sont autant des exemples du caractère « classique » des appareils de mesure utilisés. Ces appareils de mesure étaient constitués par des écrans munis de fentes étroites, l'atome lourd d'une plaque photosensible idéale, une boîte à parois imperméables et immuables, un réseau de diffraction à traits équidistants, et enfin un spectroscope servant à mesurer la longueur d'onde de la lumière diffusée.

Nous avons traité ces différents appareils comme des instruments de la physique classique, dont le fonctionnement ne fait pas intervenir la notion de constante de Planck h. Cela revient à dire que ces instruments mesurent des grandeurs corpusculaires classiques.

Un ensemble de ces grandeurs, suffisant pour définir une fonction d'onde, est appelé e n s e m b l e c o m p l e t, et la détermination de ces grandeurs une m e s u r e c o m p l è t e.

En mécanique classique une mesure complète comporte la détermination des coordonnées x de la particule et des impulsions p qui leur sont

canoniquement conjuguées. Etant donné que dans le domaine de la mécanique classique toutes les grandeurs peuvent être déterminées simultanément, ne serait-ce qu'en principe, on peut dire qu'il n'existe ici qu'une seule mesure complète.

Ayant déterminé, par exemple, les impulsions et les coordonnées cartésiennes (p, x) des corpuscules, on peut calculer toutes les autres grandeurs, par exemple, les impulsions et les coordonnées généralisées (P, Q) qui elles aussi constituent un ensemble complet de grandeurs et caractérisent tout aussi bien le mouvement que l'ensemble (p, x). En outre rien ne s'oppose à ce qu'au prix d'une complication des mesures on détermine simultanément (p, x) et (P, Q). Vu le caractère non contradictoire de la mécanique classique, les valeurs calculées de (P, Q) coïncideront avec les valeurs directement mesurées. Ceci montre que dans le cadre de la mécanique classique le passage d'un ensemble complet de grandeurs à un autre ensemble ne suscite aucune difficulté.

De même qu'en mécanique classique dans le domaine quantique l'ensemble complet de grandeurs définissant la fonction ψ, et avec elle l'ensemble quantique correspondant, n'est pas unique.

Mais il existe entre la mécanique classique et la mécanique quantique une différence de principe: en mécanique quantique les différents ensembles ne sont pas en général compatibles: si l'un est valable tous les autres ne le sont pas. Aussi la mécanique quantique connaît-elle *un grand nombre de mesures complètes différentes et incompatibles.*

Cet état de choses est caractérisé par l'existence d'ensembles complets complémentaires, en ce sens que ces différents ensembles se complétant mutuellement constituent un ensemble classique complet.

L'exemple le plus important d'ensembles complémentaires de variables dynamiques est un ensemble de coordonnées cartésiennes x, y, z d'une particule, et l'ensemble des impulsions p_x, p_y, p_z canoniquement conjuguées aux coordonnées; ces deux ensembles constituent un ensemble complet de caractéristiques dynamiques d'une particule de la mécanique classique (p, x). En mécanique quantique le premier ensemble ci-dessus correspond à un ensemble où sont fixées les coordonnées de la particule $x = x'$, $y = y'$, $z = z'$. Cet ensemble est décrit par la fonction d'onde $\psi_{x', y', z'}(x, y, z)$. L'autre ensemble, complémentaire du premier, correspond à un ensemble quantique d'impulsions définies: $p_x = p'_x$, $p_y = p'_y$, $p_z = p'_z$; la fonction d'onde de ce dernier ensemble est $\psi_{p'_x, p'_y, p'_z}(x, y, z)$. Du point de vue de la mécanique quantique ce deuxième ensemble est tout aussi bien défini que le premier, bien qu'il en diffère foncièrement. La fonction d'onde caractérisant le premier ensemble est concentrée à proximité du point $x = x'$, $y = y'$, $z = z'$, tandis que la fonction d'onde de l'autre ensemble se présente comme une onde plane de De Broglie (11.2). Un autre exemple d'ensembles complémentaires complets est un ensemble de coordonnées sphériques r, θ, φ d'une particule et un ensemble de grandeurs conjuguées à ces coor-

données : l'énergie de la particule E_r, le moment de rotation M et la projection M_z de ce moment sur l'axe OZ.

Les variables canoniquement conjuguées sont soumises au principe de complémentarité. Selon ce principe les variables dynamiques P et Q canoniquement conjuguées forment des classes qui se complètent mutuellement, appartenant à des ensembles quantiques incompatibles.

Ce principe a été formulé par Bohr sous une forme généralisée: les variables dynamiques caractérisant les particules (ou les systèmes de particules) forment deux classes complémentaires — la classe des variables spatio-temporelles Q et la classe des variables énergo-impulsionnelles P; les variables de ces deux classes sont définies par des mesures particulières à chacune d'elles. En fait le principe de complémentarité exprime par des mots le contenu de la relation d'incertitude (15.18) qui, ainsi qu'on le verra dans ce qui suit, peut être étendue à n'importe quelles variables impulsionnelles et spatiales canoniquement conjuguées.

En vertu de la relation d'incertitude le caractère d'un ensemble quantique est totalement différent selon les critères que l'on utilise pour le définir (autrement dit selon l'ensemble complet de grandeurs utilisé pour le définir); si on effectue des mesures concernant un autre ensemble complet incompatible avec le premier, ses caractéristiques en seront notablement affectées. On ne peut donc parler de l'état d'un ensemble quantique sans préciser l'ensemble complet de grandeurs qui a été utilisé pour le définir.

Il s'ensuit que *les appareils de mesure permettant de déterminer des ensembles complets ne doivent être considérés que comme des « systèmes de référence » à l'aide desquels on fixe l'état d'un ensemble quantique*[1]).

La raison d'une différence si profonde entre les définitions classique et quantique de l'état d'un système réside en ce que les conceptions classiques ne disposaient d'aucune échelle absolue de petitesse. L'étude du microcosme a permis de déterminer un certain nombre de constantes atomiques fixant une microéchelle des grandeurs physiques: la charge électrique élémentaire e, la masse élémentaire μ de l'électron et du positron, les masses des particules lourdes les plus simples m_p du proton et m_n du neutron, la constante de Planck $\hbar$ et d'autres encore.

Actuellement nous ne connaissons pas exactement quelles peuvent être les limitations qui devraient découler de l'existence d'une charge et d'une masse élémentaire aussi bien pour les conceptions classiques que pour les nouvelles notions quantiques, mais nous savons fort bien les conséquences qu'entraîne l'existence d'un quantum d'action $\hbar$. L'existence du quantum d'action donne lieu à l'effet de diffraction des par-

---

[1]) Cela ne signifie nullement qu'en l'absence d'un appareil de mesure il n'y a plus d'ensemble quantique: des situations naturelles qui surgissent spontanément fixent l'état d'un ensemble quantique et se comportent donc à l'instar d'un appareil de mesure.

ticules dont le mouvement ne peut plus être décrit par l'utilisation simultanée de grandeurs telles que p et x.

Voyons de plus près comment un processus de mesure peut influer sur un ensemble quantique.

Posons que l'ensemble considéré soit défini par la fonction d'onde $\psi(x)$ (ensemble pur)[1]. Nous examinerons tout d'abord le cas où on procède à des mesures d'impulsion. Nous décomposerons pour cela $\psi(x)$ en un *spectre* d'onde de De Broglie $\psi_p(x) = \exp\frac{ipx}{\hbar}\Big/\sqrt{2\pi\hbar}$:

$$\psi(x) = \int c(p)\,\psi_p(x)\,dp. \tag{17.1}$$

Soit N le nombre total de mesures, dont N' mesures ont donné une valeur p voisine de p', N'' mesures une valeur p voisine de p'', N''' mesures une valeur p voisine de p''', etc. ($N = N' + N'' + N''' + \ldots$). On écrira alors (cf. § 14):

$$\frac{N'}{N} = |\,c(p')\,|^2\,dp', \quad \frac{N''}{N} = |c(p'')\,|^2\,dp'', \quad \frac{N'''}{N} = |\,c(p''')\,|^2\,dp''', \ldots \tag{17.2}$$

Après les mesures portant sur N' particules on a dégagé un nouvel ensemble pur pour lequel $p = p'$ et qui se caractérise par une nouvelle fonction d'onde $\psi_{p'}(x)$. Les mesures permettent donc de sélectionner dans l'ensemble initial d'impulsion indéterminée un certain nombre de sous-ensembles, chacun caractérisé par une valeur bien déterminée de l'impulsion p', p'', p''', ... et par une nouvelle fonction d'onde

$$\psi_{p'}(x), \quad \psi_{p''}(x), \quad \psi_{p'''}(x), \ldots$$

On passe donc de l'état initial $\psi(x)$ dans un des états $\psi_p(x)$. Ce changement de fonction d'onde est désigné sous le nom de « r é d u c t i o n » du paquet d'ondes. La signification physique d'une réduction est qu'après une mesure la particule considérée fait partie d'un nouvel ensemble pur.

Tout l'ensemble, apparaissant du fait des mesures, se laisse caractériser par une série de fonctions d'onde $\psi_{p'}(x)$, $\psi_{p''}(x)$, $\psi_{p'''}(x), \ldots$, et par les probabilités correspondantes $|\,c(p')\,|^2\ dp'$, $|\ c(p'')\,|^2\ dp''$, $|\,c(p''')|^2\,dp'''$, ...; cet ensemble est donc un ensemble m i x t e.

On retrouve cette même situation dans d'autres cas; considérons deux autres exemples encore. Soit le cas où on mesure la coordonnée x. Décomposons $\psi(x)$ en un spectre de fonction d'onde caractérisant des états de valeurs données de x. Ces fonctions seront de la forme $\psi_{x'}(x) = \delta(x' - x)$.

[1]) Ce n'est que pour faciliter la démonstration que nous considérons un ensemble pur et la mesure d'une seule coordonnée spatiale x; c'est amplement suffisant pour éclairer la nature du problème. En ce qui concerne l'influence qu'exercent les mesures sur les ensembles mixtes on se rapportera au § 46.

On a donc

$$\psi(x) = \int c(x')\,\delta(x'-x)\,dx'. \tag{17.3}$$

En vertu des propriétés de la fonction δ, il en découle aussitôt que $c(x') = \psi(x')$. Si dans N' mesures on trouve que x est voisin de x', dans N'' mesures que x est voisin de x'', etc., on écrira

$$\begin{aligned} \frac{N'}{N} &= |c(x')|^2\,dx' = |\psi(x')|^2\,dx', \\ \frac{N''}{N} &= |c(x'')|^2\,dx'' = |\psi(x'')|^2\,dx'', \\ \frac{N'''}{N} &= |c(x''')|^2\,dx''' = |\psi(x''')|^2\,dx''', \ldots \end{aligned} \tag{17.4}$$

Après chaque mesure la fonction initiale $\psi(x)$ se réduit à une fonction telle que $\psi_{x'}(x) = \delta(x-x')$. Cette réduction est illustrée par la fig. 19 [1]).

Ceci montre qu'à la suite de mesures des coordonnées on voit apparaître un ensemble mixte, dont les sous-ensembles purs définis par $\psi_{x'}(x)$, $\psi_{x''}(x), \ldots$ ont des probabilités $|\psi(x')|^2$, $|\psi(x'')|^2, \ldots$ Donc, de

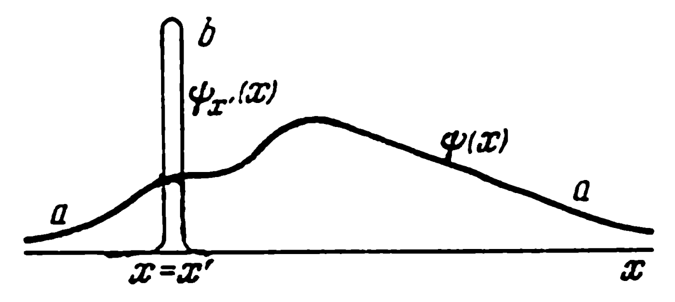


Fig. 19. Réduction d'un paquet d'ondes $\psi(x)$ (courbe *a*) à la fonction $\psi_{x'}(x)$ (courbe *b*) après mesure de la coordonnée x qui a été trouvée égale à x'

même que dans le cas des mesures d'impulsions, chacune de ces probabilités est déterminée par l'intensité $|c(x')|^2$ de l'état pur $\psi_{x'}(x)$ figurant dans l'état initial pur $\psi(x)$ (dans le cas particulier de mesure de la coordonnée $c(x') = \psi(x')$).

Nous démontrerons au § 22 que lorsqu'on mesure une grandeur mécanique L, pouvant assumer les valeurs $L_1, L_2, L_3, \ldots, L_n$, et que l'on désire calculer la probabilité de ce que $L = L_n$, on doit décomposer $\psi(x)$ en un

[1]) Rappelons que toute mesure de la coordonnée entraîne une consommation d'énergie, qui est fournie soit par l'appareil de mesure, soit par la particule elle-même (cf. § 16).

spectre d'états $\psi_n(x)$. Chacun de ces états est alors caractérisé par ce que la grandeur L y présente une seule valeur $L = L_n$ [1]).

La décomposition spectrale dont il est question se laisse représenter par

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x). \tag{17.5}$$

Le nombre N_n de cas où $L = L_n$ doit donc être proportionnel à $|c_n|^2$, soit

$$\frac{N_{n'}}{N} = |c_{n'}|^2, \quad \frac{N_{n''}}{N} = |c_{n''}|^2, \quad \frac{N_{n'''}}{N} = |c_{n'''}|^2, \ldots, \tag{17.6}$$

ce qui signifie qu'à nouveau nous avons réduit le paquet initial $\psi(x)$ à un état $\psi_n(x)$, et qu'à la suite de toutes les mesures effectuées nous obtenons un ensemble mixte.

Nous pouvons donc constater que lors des mensurations les ensembles quantiques se comportent toujours de façon semblable, à savoir: *toute mensuration transforme un ensemble pur en un ensemble mixte* [2]). Cette transformation d'un ensemble pur en un ensemble mixte n'est rien d'autre que la *réalisation pratique de la décomposition spectrale de l'ensemble initial en un spectre d'ensembles purs, sélectionnés par l'appareil de mesure.*

L'ensemble initial « passant » par l'appareil de mesure se trouve de ce fait décomposé en un système de sous-ensembles, déterminés par rapport à cet appareil de mesure. En mécanique quantique, l'appareil de mesure classique utilisé en tant que système de référence se comporte donc en *analyseur spectral des ensembles quantiques* permettant ainsi de les étudier.

C'est pour bien marquer ce comportement particulier des ensembles quantiques que nous avons concentré notre attention sur l'appareil de mesure en tant qu'analyseur spectral des ensembles à l'étude. Cependant la mensuration ne s'arrête pas à la décomposition spectrale qui n'en est que la première étape de la mesure quantique. Il faut préciser encore dans quel faisceau lors de telle ou telle autre mensuration a été décelée la particule. On utilise pour cela des détecteurs dont le rôle est de fixer la présence de la particule dans l'un des faisceaux, ou comme on le dit couramment, dans l'un des canaux.

Le détecteur est lui aussi un dispositif macroscopique mais qui a ceci de particulier que c'est obligatoirement un dispositif macroscopique instable.

Dans le domaine des phénomènes quantiques bien que l'appareil de mesure affecte parfois irrémédiablement l'état de la particule à l'étude, celle-ci en retour doit toujours affecter l'état de l'appareil de mesure de

---

[1]) Nous supposons ici que la grandeur L peut prendre diverses valeurs discrètes $L_1, L_2, L_3, \ldots$, tandis que dans les deux cas précédents nous avons posé que p et x pouvaient varier de façon continue.

[2]) Exception faite du cas où la mensuration ne fait que répéter la mensuration qui avait été utilisée pour définir l'ensemble initial, celui-ci ne varie alors pas.

manière à le modifier d'une façon déterminée, puisque autrement cet appareil serait inutilisable. Il est évident qu'une particule microscopique ne dispose ni d'une énergie ni d'une impulsion suffisante pour modifier l'état d'un système macroscopique stable. Mais elle peut fort bien modifier l'état d'un système macroscopique si cet état est instable.

On peut constater sans peine que tous les dispositifs utilisés pour la détection des microparticules présentent une instabilité de caractère électrique, thermodynamique ou mécanique. Ainsi, par exemple, dans un compteur de Geiger l'ionisation primaire du gaz provoquée par le passage d'une particule ionisée, donne lieu à la formation d'une avalanche d'électrons secondaires, qui, eux, donnent naissance à un effet macroscopique de décharge électrique. Dans une chambre de Wilson l'ionisation fait apparaître tout le long de la trace des gouttelettes d'un liquide se trouvant au sein d'une atmosphère de vapeur sursaturée et thermodynamiquement instable; dans la chambre à bulles la trace de la particule est marquée par l'apparition au sein d'un liquide en surchauffe de bulles de vapeur qui se forment autour des ions primaires. Dans les grains sensibles d'une plaque photographique se déclenchent des réactions chimiques en chaîne provoquant le noircissement de tout le grain.

Par conséquent toute mesure dans le domaine quantique débute par un microeffet quantique et s'achève en se manifestant par un effet macroscopique. On pourrait dire que l'action qu'exerce une microparticule sur un appareil de mesure est une action de déclenchement d'un mécanisme de mise à feu provoquant une explosion.

La particularité la plus importante des appareils de mesure utilisés réside en ce que différents analyseurs fournissent des décompositions spectrales différentes et incompatibles (ce qui répond parfaitement à la nature même du microcosme); il en résulte que l'utilisation simultanée de plusieurs critères complémentaires pour décrire une particule conduit à un résultat inadéquat à la réalité.

Il n'est pas du tout nécessaire de se représenter un appareil de mesure comportant un analyseur et un détecteur comme un instrument de laboratoire. Bien au contraire l'expérimentateur qui choisit tel appareil de mesure ne fait que l'associer à ce qui existe déjà dans la nature et il serait insensé de penser que si l'observateur vient à manquer les ensembles quantiques perdraient toute signification.

Dès qu'apparaît dans les conditions naturelles une situation exigeant une décomposition spectrale de l'ensemble préexistant et une détection convenable des particules, apparaissent de nouveaux ensembles qui seront définis par d'autres critères; il se produit donc ce qu'il est convenu d'appeler une « intervention de mensuration ». Le caractère objectif du phénomène est parfaitement indépendant de ce que le processus en question soit ou non observé par un expérimentateur.

Les problèmes relatifs à la théorie des mesures quantiques sont traités exhaustivement dans les paragraphes 139 et 140.

CHAPITRE III

REPRÉSENTATION DES GRANDEURS MÉCANIQUES PAR DES OPÉRATEURS

§ 18. Opérateurs linéaires autoconjugués

Nous venons de voir qu'il ne peut exister dans le domaine quantique d'état pour lequel la coordonnée et l'impulsion d'une particule puissent être simultanément définies. On retrouve cette situation de fait dans le formalisme de la théorie quantique: celle-ci fait appel à un appareil mathématique très différent de celui que l'on utilise en mécanique classique, où l'indication du couple des grandeurs p et x a une signification physique parfaitement suffisante. Pour aborder la description de l'appareil mathématique de la mécanique quantique nous prendrons pour point de départ les expressions donnant les valeurs moyennes des fonctions des coordonnées et des impulsions d'un état $\psi(x, y, z)$, que nous avons établies au § 13. La valeur moyenne de la fonction des coordonnées de la particule y était représentée par la formule (13.1) qui s'écrit

$$\overline{F(x, y, z)} = \int \psi^*(x, y, z)\, F(x, y, z)\, \psi(x, y, z)\, dx\, dy\, dz, \qquad (18.1)$$

de même la formule (13.6) donnait la valeur moyenne de la fonction des impulsions:

$$\overline{F(p_x, p_y, p_z)} = \\ = \int \psi^*(x, y, z)\, F\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}\right) \psi(x, y, z)\, dx\, dy\, dz. \qquad (18.2)$$

Ces deux formules se laissent exprimer sous la même forme si on représente les projections de l'impulsion p_x, p_y, et p_z par les opérateurs

$$\hat{P}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{P}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{P}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}. \qquad (18.3)$$

La formule (18.2) s'écrira alors

$$\overline{F(p_x, p_y, p_z)} = \int \psi^*(x, y, z)\, F(\hat{P}_x, \hat{P}_y, \hat{P}_z)\, \psi(x, y, z)\, dx\, dy\, dz. \qquad (18.4)$$

Nous arrivons ainsi à représenter la fonction de l'impulsion $F(p_x, p_y, p_z)$ par l'opérateur $F(\hat{P}_x, \hat{P}_y, \hat{P}_z)$.

Ce résultat laisse prévoir que l'on doit pouvoir représenter par des opérateurs d'autres grandeurs mécaniques notablement plus compliquées telles que $L(p_x, p_y, p_z, x, y, z)$ dépendant aussi bien des impulsions que des coordonnées d'une particule. Il s'avère en effet que toutes les corrélations entre grandeurs mécaniques utilisées dans le domaine quantique se laissent exprimer en termes d'opérateurs d'une classe donnée. C'est de là que découle l'importance fondamentale de l'introduction des opérateurs dans la mécanique quantique.

Afin de pouvoir définir la classe d'opérateurs utilisés en mécanique quantique, nous commencerons par donner une définition générale de l'opérateur. Indépendamment de sa forme concrète nous appellerons opérateur un symbole tel que $\hat{L}$, indiquant le procédé par lequel on peut juxtaposer à chacune des fonctions d'une classe donnée $u(x)$ une autre fonction $v(x)$. En notation d'opérateurs cette opération s'écrit sous la forme d'une *multiplication* de $u(x)$ par $\hat{L}$:

$$\hat{L}u(x) = v(x). \tag{18.5}$$

Dans cette égalité le symbole $\hat{L}$ peut représenter par exemple une multiplication par $x(\hat{L} = x)$, une dérivation par rapport à $x\left(\hat{L} = \frac{\partial}{\partial x}\right)$, une racine $(\hat{L} = \sqrt{})$, etc.

De toute la multitude d'opérateurs que l'on pourrait envisager, on n'utilise pour représenter les grandeurs mécaniques du domaine quantique qu'une seule classe bien déterminée d'opérateurs que l'on appelle opérateurs linéaires autoconjugués (ou d'Hermite).

Un opérateur $\hat{L}$ est dit l i n é a i r e s'il présente la propriété suivante:

$$\hat{L}(c_1u_1 + c_2u_2) = c_1\hat{L}u_1 + c_2\hat{L}u_2, \tag{18.6}$$

u_1 et u_2 étant deux fonctions arbitraires et c_1 et c_2 deux constantes également arbitraires. Il est parfaitement clair qu'une racine ne peut être un opérateur linéaire, tandis que $\frac{\partial}{\partial x}$ est un opérateur linéaire.

Cette limitation découle du principe de la superposition des états. La linéarité d'un opérateur exprimée par (18.6) signifie que l'application de l'opérateur à la superposition de deux fonctions u_1 et u_2 est équivalente à la superposition des résultats de l'application de ce même opérateur à chacune des fonctions, prises séparément

$$\hat{L}(c_1u_1 + c_2u_2) = c_1v_1 + c_2v_2, \quad \text{avec} \quad v_1 = \hat{L}u_1, v_2 = \hat{L}u_2;$$

autrement dit nous imposons que la mise en œuvre des opérateurs n'invalide pas le principe de superposition.

On dit d'un opérateur $\hat{L}$ qu'il est a u t o c o n j u g u é (o p é r a t e u r d' H e r m i t e) s'il satisfait à l'égalité

$$\int u_1^*(x)\,\hat{L}u_2(x)\,dx = \int u_2(x)\,\hat{L}^*u_1^*(x)\,dx, \tag{18.7}$$

l'intégrale est étendue à tout le domaine de variation de la variable x, tandis que u_1^* et u_2 sont deux fonctions arbitrairement choisies parmi une large classe de fonctions [1]). Dans le cas où il y a plusieurs variables, on remplace dx par $dx\, dy\, dz \ldots$

Nous verrons plus tard que toute la signification de la condition d'autoconjugaison réside en ce que seuls les opérateurs qui lui satisfont sont susceptibles de représenter des grandeurs physiques réelles (c'est-à-dire non imaginaires).

Illustrons la propriété (18.7) par l'exemple de l'opérateur impulsion $\hat{P}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$. Nous écrivons

$$\int_{-\infty}^{+\infty} u_1^* \hat{P}_x u_2 du = -i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} u_1^* \frac{\partial u_2}{\partial x} dx =$$

$$= \left[-i\hbar u_1^* u_2^*\right]_{-\infty}^{+\infty} + i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} u_2 \frac{\partial u_1^*}{\partial x} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} u_2 \hat{P}_x^* u_1^* dx$$

(puisque $u_1^*(\pm\infty) = u_2(\pm\infty) = 0$). Il s'ensuit que $\hat{P}_x$ est un opérateur linéaire autoconjugué. On voit d'autre part que $\partial/\partial x$ est un opérateur linéaire mais non autoconjugué, puisque

$$\int_{-\infty}^{+\infty} u_1^* \frac{\partial u_2}{\partial x} dx = -\int_{-\infty}^{+\infty} u_2 \frac{\partial u_1^*}{\partial x} dx \neq +\int_{-\infty}^{+\infty} u_2 \frac{\partial u_1^*}{\partial x} dx. \qquad (18.8)$$

Disposant de plusieurs opérateurs on peut les utiliser pour en établir d'autres, plus compliqués. Les procédés d'établissement d'opérateurs compliqués à partir d'opérateurs simples découlent de la définition même d'opérateur et peuvent s'énoncer sous forme de règles algébriques simples. Considérons deux opérateurs linéaires et autoconjugués $\hat{A}$ et $\hat{B}$. Nous appelerons somme de ces deux opérateurs un nouvel opérateur $\hat{C}$ tel que

$$\hat{C}\psi = \hat{A}\psi + \hat{B}\psi. \qquad (18.9)$$

lSous forme de symboles cette égalité s'écrit

$$\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}. \qquad (18.10)$$

Si par exemple $\hat{A} = i\frac{\partial}{\partial x}$ et $\hat{B} = x$, il s'ensuit de (18.9)

$$\hat{C} = i\frac{\partial}{\partial x} + x.$$

[1]) Ces fonctions doivent être intégrables et avoir des dérivées qui s'annulent sur les frontières du domaine d'intégration.

La définition d'un produit d'opérateurs est un peu plus compliquée. *Nous entendons par produit de deux opérateurs $\hat{A}$ et $\hat{B}$ un opérateur $\hat{C}$ tel que*

$$\hat{C}\psi = \hat{A}(\hat{B}\psi), \tag{18.11}$$

ce qui veut dire qu'on doit commencer par faire agir l'opérateur $\hat{B}$ sur ψ, puis appliquer l'opérateur $\hat{A}$ au résultat obtenu. Si le résultat final peut être obtenu par l'action de l'opérateur $\hat{C}$, celui-ci est précisément le produit de $\hat{A}$ et $\hat{B}$. Sous forme de symboles cela s'écrit

$$\hat{C} = \hat{A}\hat{B}. \tag{18.12}$$

Exemple: $\hat{A} = i\frac{\partial}{\partial x}$, $\hat{B} = x$; on a alors

$$\hat{C}\psi = \hat{A}(\hat{B}\psi) = i\frac{\partial}{\partial x}(x\psi) = i\psi + ix\frac{\partial\psi}{\partial x},$$

il en résulte que

$$\hat{C} = i + ix\frac{\partial}{\partial x} = i\left(1 + x\frac{\partial}{\partial x}\right).$$

Il est important de noter que le *produit d'opérateurs dépend de l'ordre dans lequel sont disposés les facteurs.* En reprenant l'exemple ci-dessus, nous aurons en effet

$$\hat{C}'\psi = \hat{B}(\hat{A}\psi) = ix\frac{\partial\psi}{\partial x}, \quad \text{soit } \hat{C}' = ix\frac{\partial}{\partial x}.$$

De ce fait, disposant de deux opérateurs $\hat{A}$ et $\hat{B}$, nous pouvons avoir non seulement le produit $\hat{C}$ mais aussi un autre produit $\hat{C}'$:

$$\hat{C}' = \hat{B}\hat{A}. \tag{18.12'}$$

Les règles établies permettent d'effectuer avec les opérateurs des opérations d'addition, de soustraction et de multiplication comme on le fait en algèbre, à cela près qu'on ne doit pas modifier arbitrairement l'ordre des facteurs. On a en effet

$$\hat{C} = (\hat{A} - \hat{B})(\hat{A} + \hat{B}) = \hat{A}^2 - \hat{B}\hat{A} + \hat{A}\hat{B} - \hat{B}^2,$$

et non pas $\hat{A}^2 - \hat{B}^2$.

L'algèbre où on ne doit pas modifier l'ordre des facteurs est connue sous le nom d'algèbre non commutative, les grandeurs étant elles-mêmes désignées sous le nom de grandeurs non commutatives.

Dans le cas où les produits $\hat{C}$ et $\hat{C}'$ sont égaux

$$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0, \tag{18.13}$$

les opérateurs $\hat{A}$ et $\hat{B}$ sont dits commutables. Dans le cas contraire on les appelle opérateurs non commutables. L'opérateur

$\hat{F} = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ est appelé **commutateur des opérateurs** $\hat{A}$ et $\hat{B}$.

Lorsqu'on multiplie deux opérateurs linéaires et autoconjugués on doit tenir compte de ce que leur produit ne sera pas un opérateur autoconjugué. En effet

$$\hat{A}\hat{B} = \frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}) + \frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}). \qquad (18.14)$$

Dans le cas où les opérateurs $\hat{A}$ et $\hat{B}$ sont tous deux des opérateurs autoconjugués, l'application de (18.7) permet de démontrer que l'opérateur

$$\hat{F} = \frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}) \qquad (18.15)$$

est autoconjugué, tandis que l'opérateur

$$\hat{G} = \frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) \qquad (18.16)$$

ne l'est pas, exception faite du cas où les opérateurs $\hat{A}$ et $\hat{B}$ sont commutables, ce qui donne alors $\hat{G} = 0$. Comme tout opérateur peut commuter avec lui-même, il découle de l'exposé ci-dessus que tout opérateur $\hat{A}$ linéaire et autoconjugué élevé à une puissance n (n positif et entier) est un opérateur de même espèce

$$\hat{A}^n = \underbrace{\hat{A}\cdot\hat{A}\cdot\ldots\cdot\hat{A}}_{n}. \qquad (18.17)$$

A l'aide de ces règles on peut établir, à partir des opérateurs projections d'impulsion $\hat{p}_x$, $\hat{p}_y$, $\hat{p}_z$ (18.3) et des opérateurs coordonnées x, y, z, d'autres opérateurs $\hat{L}$ linéaires et autoconjugués qui seront plus compliqués.

§ 19. Formules générales de la valeur moyenne d'une grandeur et de l'écart quadratique moyen

L'idée maîtresse de la mise en œuvre en mécanique quantique des opérateurs réside en ce qu'*on y juxtapose à toute grandeur mécanique L un opérateur linéaire, autoconjugué $\hat{L}$ qui la représente.*

On l'exprime par le symbole

$$L \to \hat{L}.$$

Pour savoir quelle grandeur physique représente un opérateur donné, on doit connaître les propriétés de cette grandeur et les procédés que l'on met en œuvre pour l'observer. Lorsque la grandeur quantique représentée par l'opérateur $\hat{L}$ possède des propriétés analogues à celles d'une grandeur classique L, on désigne ces deux grandeurs par le même nom.

Si on connaît, par exemple, une grandeur classique L qui est fonction des impulsions et des coordonnées $L = L(p_x, p_y, p_z, x, y, z)$, l'opérateur

linéaire et autoconjugué $\hat{L}$, bâti en appliquant les règles que nous avons exposées au paragraphe précédent à partir des opérateurs projections d'impulsion $\hat{P}_x$, $\hat{P}_y$, $\hat{P}_z$ et des opérateurs coordonnées x, y, z, sera défini par

$$\hat{L} = L(\hat{P}_x, \hat{P}_y, \hat{P}_z, x, y, z).$$

L'opérateur autoconjugué $\hat{L}$ représentera alors une grandeur quantique dont les propriétés sont analogues à celles de la grandeur classique $L(p_x, p_y, p_z, x, y, z)$[1]).

Il doit être bien entendu que tous les opérateurs linéaires autoconjugués que l'on peut former à partir de $\hat{P}_x$, $\hat{P}_y$, $\hat{P}_z$ et de x, y, z ne sauraient représenter des grandeurs ayant une signification physique simple et obéissant à des lois simples. Il en est de même, d'ailleurs, en physique classique. La grandeur $p^2/2m$, par exemple, a la signification d'une énergie cinétique et se conforme à la loi de conservation (en l'absence de forces extérieures), tandis que la grandeur px^3 ne se conforme à aucune règle générale et ne joue de ce fait aucun rôle en mécanique.

Pour établir un lien entre les opérateurs et les grandeurs mesurées on utilise la formule de la valeur moyenne que prend une grandeur L dans un ensemble défini par la fonction d'onde ψ. En mécanique quantique on pose que la *valeur moyenne $\bar{L}$ d'une grandeur L, représentée dans un ensemble pur de fonction d'onde ψ par l'opérateur linéaire autoconjugué $\hat{L}$, est déterminée par la formule*

$$\bar{L} = \int \psi^* \hat{L} \psi \, dx. \tag{19.1}$$

dx représente ici un élément de volume de l'espace des variables indépendantes et l'intégrale est étendue à tout le domaine de variation de ces variables. Il est clair que les définitions (18.1) et (18.2) données ci-dessus ne sont que des cas particuliers de la formule générale (19.1). Pour tirer (18.1) de (19.1) il suffit de poser $\hat{L} = F(x, y, z)$ et par dx entendre dx, dy, dz. Pour tirer (18.2) on doit poser

$$\hat{L} = F\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, \quad -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, \quad -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}\right).$$

Profitant de ce que l'opérateur $\hat{L}$ est autoconjugué nous pouvons écrire (19.1) sous la forme équivalente

$$\bar{L} = \int \psi \hat{L}^* \psi^* \, dx \tag{19.1'}$$

(il suffit pour cela de poser $u_1^* = \psi^*$ et $u_2 = \psi$, et porter ces grandeurs dans (18.7)). Il vient par comparaison de (19.1) et de (19.1')

$$\bar{L} = \bar{L}^*, \tag{19.2}$$

[1]) Etant donné que la fonction d'onde est considérée comme dépendant des coordonnées x, y, z de la particule, l'action des « opérateurs » $\hat{x}$, $\hat{y}$, $\hat{z}$ se réduit à une multiplication de la fonction par x, y, z et l'action de l'opérateur $F(x, y, z)$ à une multiplication de la fonction par $F(x, y, z)$.

ce qui signifie que la valeur moyenne d'une grandeur représentée par un opérateur autoconjugué est réelle.

Nous pourrons obtenir des renseignements plus précis sur la grandeur L si, en plus de sa valeur moyenne $\bar{L}$, nous déterminons encore l'écart quadratique moyen $\overline{(\Delta L)^2}$; cet écart caractérise les déviations des résultats de mesures successives de cette grandeur dans un ensemble, par rapport au résultat moyen. Pour calculer $\overline{(\Delta L)^2}$ il faut commencer par définir un opérateur qui représente cette quantité. L'écart par rapport à une valeur moyenne est défini par $\Delta L = L - \bar{L}$. L'opérateur qui représenterait ΔL doit donc être de la forme

$$\Delta\hat{L} = \hat{L} - \bar{L}. \tag{19.3}$$

Comme le carré de l'écart $(\Delta L)^2 = (L - \bar{L})^2$, l'opérateur représentant $(\Delta L)^2$ est

$$(\Delta\hat{L})^2 = (\hat{L} - \bar{L})^2. \tag{19.4}$$

En utilisant la définition générale des valeurs moyennes (19.1) on arrive finalement à

$$\overline{(\Delta L)^2} = \int \psi^* (\Delta\hat{L})^2 \psi \, dx. \tag{19.5}$$

Ceci montre que connaissant l'opérateur $\hat{L}$ nous pouvons calculer $\overline{(\Delta L)^2}$.

La quantité $\overline{(\Delta L)^2}$ ne peut être négative. On le démontre aisément en tenant compte de ce que $\hat{L}$ est un opérateur autoconjugué. Puisque $\bar{L}$ représente un nombre, l'opérateur $\Delta\hat{L}$ est lui aussi autoconjugué. Aussi, en utilisant (18.7) et en posant dans (19.5) $\psi^* = u_1^*$ et $(\Delta\hat{L}\psi) = u_2$, il vient

$$\overline{(\Delta L)^2} = \int (\Delta\hat{L}\psi)(\Delta\hat{L}^*\psi^*)\, dx = \int \left| \Delta\hat{L}\psi \right|^2 dx, \tag{19.6}$$

et comme $|\Delta\hat{L}\psi|^2 \geqslant 0$, il découle de (19.6) que

$$\overline{(\Delta L)^2} \geqslant 0, \tag{19.7}$$

autrement dit l'*écart quadratique moyen est toujours positif ou égal à zéro.*

§ 20. Valeurs propres et fonctions propres des opérateurs et leur signification physique. « Quantification »

Nous avons établi au paragraphe précédent les formules donnant la valeur moyenne $\bar{L}$ et l'écart quadratique moyen $\overline{(\Delta L)^2}$. Mais ces formules ne donnent aucune information quant aux valeurs de la grandeur L dans différentes mesures.

Afin de pouvoir calculer les valeurs possibles de la grandeur L, nous considérerons des états ψ_L, dans lesquels cette grandeur ne peut avoir

qu'une seule valeur L. Pour ces états-là l'écart quadratique moyen $\overline{(\Delta L)^2} = 0$. Par suite, selon (19.6) on doit avoir

$$\int |\Delta\hat{L}\psi_L|^2 \, dx = 0. \tag{20.1}$$

Comme sous le signe intégrale figure une quantité essentiellement positive, il s'ensuit de (20.1) que

$$|\Delta\hat{L}\psi_L|^2 = 0.$$

Le module d'un nombre complexe n'est égal à zéro que si ce nombre est lui-même égal à zéro. On a donc

$$\Delta\hat{L}\psi_L = 0.$$

Compte tenu de la définition (19.3) de l'opérateur $\Delta\hat{L}$ et de ce que dans l'état considéré $\bar{L} = L$, on obtient finalement

$$\hat{L}\psi_L = L\psi_L. \tag{20.2}$$

Puisque $\hat{L}$ est un opérateur, l'égalité (20.2) est l'équation linéaire permettant de déterminer la fonction d'onde ψ_L de l'état dans lequel la grandeur représentée par l'opérateur $\hat{L}$ n'a qu'une seule valeur possible. En général l'opérateur $\hat{L}$ est un opérateur différentiel et l'équation (20.2) est une équation différentielle linéaire homogène.

On sait bien que la solution d'une équation différentielle n'est déterminée de manière univoque que si on s'est fixé des conditions aux limites [1]).

D'autre part, même si les conditions aux limites sont données, l'équation différentielle linéaire $\hat{L}\psi = L\psi$ n'aura pas nécessairement des solutions non nulles pour n'importe quelles valeurs de L; elle n'aura des solutions significatives que pour certaines valeurs bien déterminées telles que $L = L_1, L_2, L_3, \ldots, L_n, \ldots$ Les solutions correspondant à ces valeurs particulières de L sont appelées *fonctions propres*, et les valeurs particulières du paramètre L pour lesquelles existent ces solutions sont appelées *valeurs propres* (ou caractéristiques) *du paramètre* de l'équation (20.2).

L'exemple le plus connu de problèmes de ce type est le problème de vibration d'une corde dont les deux extrémités sont fixes. L'équation de mouvement est

$$\frac{d^2u}{dx^2} + k^2u = 0, \tag{20.3}$$

de sorte que $\hat{L} = -\frac{d^2}{dx^2}$ et $L = k^2$. On cherche une solution pour $0 \leq x \leq l$, l étant la longueur de la corde. Les conditions aux limites

[1]) Comme il s'agit d'équations ne comportant pas de dérivées par rapport au temps, il est inutile de donner les conditions initiales.

sont: $u = 0$ en $x = 0$ et en $x = l$. Les fonctions propres sont $u_n(x) = \sin \frac{\pi n x}{l}$ et les valeurs propres $L_n = k_n^2 = \frac{\pi^2 n^2}{l^2}$ ($n = 1, 2, 3, \ldots$).

En mécanique quantique la fonction d'onde se détermine toujours dans tout le domaine de variation des variables qui en sont les arguments (par exemple, $\psi(x, y, z)$ se détermine dans le domaine: $-\infty < x < +\infty$, $-\infty < y < +\infty$, $-\infty < z < +\infty$, etc.). C'est pour cette raison qu'en mécanique quantique on ne peut définir les conditions aux limites aussi directement qu'on le fait pour les problèmes de vibration des corps en mécanique classique.

On peut montrer cependant [1]) que la condition de conservation du nombre total de particules impose que les fonctions d'onde satisfassent à certaines conditions naturelles, qui s'avèrent être équivalentes aux conditions aux limites. La condition de conservation du nombre de particules se ramène à ce que la probabilité de trouver une particule en une région quelconque de l'espace ne dépende pas du temps, autrement dit

$$\frac{d}{dt} \int \psi^* \psi \, dv = 0, \tag{20.4}$$

l'intégrale est étendue à tout le domaine de variations des arguments de la fonction ψ, de sorte qu'elle est égale à la probabilité de présence obligatoire de la particule quelque part dans l'espace. Le fond de la question est que la condition (20.4) ne peut être satisfaite que lorsque les fonctions d'onde se comportent normalement, c.-à-d.: 1) si elles présentent des valeurs finies dans tout le domaine de variation des variables, exception pouvant être faite pour certains points (singuliers) où ces fonctions tendent, mais pas trop vite, vers l'infini [2]); 2) si elles possèdent un nombre suffisant de dérivées continues (qui peuvent, elles aussi, tendre en certains points particuliers vers l'infini, mais pas trop vite); 3) si elles sont univoques. D'une façon plus concise, mais cependant suffisante pour les besoins de la mécanique quantique non relativiste, ces conditions expresses se résument comme suit: *dans tous les domaines de variations de leurs arguments les fonctions d'onde doivent être*: 1) *finies*, 2) *continues*, 3) *univoques.*

Ces exigences fort modérées auxquelles doivent satisfaire les équations (20.2) font que dans un grand nombre de cas les solutions qui présentent les propriétés requises (1, 2, 3) existent non pas pour toutes les valeurs de L, mais pour certaines valeurs seulement: $L = L_1, L_2, L_3, \ldots, L_n, \ldots$; cela signifie que nous aboutissons alors au problème de détermination des fonctions propres et des valeurs propres de l'équation (20.2) en partant

---

[1]) Cf. annexe VIII.

[2]) Si la fonction d'onde ne disparaît pas à l'infini (par exemple, une onde plane de De Broglie), pour que l'intégrale (20.4) soit convergente, on doit remplacer ψ par ce qu'on appelle des « différentielles propres » (voir annexe III, formules (12) et (12')), où sont exposées les règles de normation des fonctions d'onde ne s'évanouissant pas à l'infini).

des conditions naturelles découlant de la condition de conservation du nombre de particules (20.4).

Au lieu de dire « fonctions propres de l'équation » et « valeurs propres du paramètre de l'équation » on utilisera généralement les expressions *fonctions propres* et *valeurs propres de l'opérateur* $\hat{L}$ définissant la forme de l'équation (20.2).

Nous admettrons que l'expérience ne permet d'observer que les valeurs de L qui sont des valeurs propres de l'opérateur $\hat{L}$. Autrement dit *on postule en mécanique quantique que la totalité des valeurs propres de l'opérateur* $\hat{L}$ *soit* $L_1, L_2, L_3, \ldots, L_n, \ldots$, *est identique à la totalité de tous les résultats possibles de mesures de la grandeur mécanique* L, *représentée par l'opérateur* $\hat{L}$. C'est là le postulat à l'aide duquel on établit des liens entre la représentation des grandeurs par des opérateurs et les données de l'expérience: le calcul mathématique permet de prédéterminer une collection de valeurs propres, tandis que l'expérience permet de vérifier si les prévisions théoriques sont justes.

Les états correspondant aux valeurs propres $L_1, L_2, \ldots, L_n, \ldots$ se laissent définir par les fonctions propres $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n, \ldots$ Dans chacun de ces états $\overline{(\Delta L)^2} = 0$, et la grandeur L ne peut assumer qu'une seule des valeurs $L_1, L_2, \ldots, L_n, \ldots$ La collection des valeurs possibles que peut assumer une certaine grandeur sera désignée sous le nom de *spectre* de cette grandeur.

Le spectre peut être soit *discret*, c'est le cas où seules des valeurs définies $L_1, L_2, \ldots, L_n, \ldots$ de la grandeur considérée sont possibles, soit *constitué par des bandes distinctes*, dans le cas où les valeurs possibles de L sont comprises entre certaines limites telles que $L_1 \leq L \leq L_2$, $L_3 \leq L \leq L_4$ ou d'une manière générale $L_n \leq L \leq L_{n+1}$, soit enfin *continu*, lorsque n'importe quelle valeur de L est possible. Lorsque les valeurs que peut assumer la grandeur sont discrètes on dit qu'elle présente des valeurs *quantifiées*.

Dans la théorie semi-classique de Bohr on ne disposait pas de méthode permettant de traiter d'une manière générale le problème de la détermination des valeurs possibles d'une grandeur quelconque, notamment de ses valeurs quantiques. La mécanique quantique moderne est en mesure de résoudre entièrement ce problème, en le ramenant au problème purement mathématique de détermination des fonctions propres et des valeurs propres des opérateurs représentant des grandeurs mécaniques.

Il s'ensuit du caractère autoconjugué de l'opérateur $\hat{L}$ que les valeurs observées L seront réelles:

$$L_n = L_n^* \quad \text{ou bien} \quad L = L^*. \tag{20.5}$$

On peut considérer en effet que la valeur propre L_n (ou L) est la valeur moyenne $\bar{L}$ de la grandeur prise dans l'état ψ_n (ou ψ_L). Or la valeur moyenne d'une grandeur représentée par un opérateur autoconjugué est toujours réelle (cf. (19.2)).

Ce dernier résultat explicite entièrement toute l'importance des opérateurs autoconjugués: *les opérateurs autoconjugués représentent des grandeurs réelles.*

§ 21. Propriétés fondamentales des fonctions propres

Examinons maintenant les propriétés les plus importantes des fonctions propres des opérateurs autoconjugués. Limitons-nous d'abord au cas du spectre discret. Supposons que nous ayons deux fonctions quelconques u_1 et u_2. Nous dirons que ces fonctions sont orthogonales si

$$\int u_1^* u_2\, dx = 0, \tag{21.1}$$

l'intégrale étant étendue à tout le domaine de variation des variables. Pour simplifier nous désignerons toutes les variables par x.

Le théorème que nous allons démontrer établit que les fonctions propres ψ_n et ψ_m d'un opérateur autoconjugué $\hat{L}$, correspondant à des valeurs propres différentes L_n et L_m, sont orthogonales entre elles, c.-à-d.

$$\int \psi_m^* \psi_n\, dx = 0. \tag{21.2}$$

Puisque nous avons supposé que ψ_n et ψ_m sont des fonctions propres, nous écrirons

$$\hat{L}\psi_m = L_m\psi_m, \quad \hat{L}\psi_n = L_n\psi_n. \tag{21.3}$$

De la première de ces équations on déduit aussitôt l'équation conjuguée complexe:

$$\hat{L}^* \psi_m^* = L_m \psi_m^*. \tag{21.3'}$$

On se rappelle que selon (20.5) $L_m = L_m^*$. Multiplions la seconde équation (21.3) par ψ_m^* et l'équation (21.3') par ψ_n et soustrayons le deuxième résultat du premier; il vient

$$\psi_m^* \hat{L}\psi_n - \psi_n \hat{L}^* \psi_m^* = (L_n - L_m)\, \psi_m^* \psi_n.$$

En intrégrant les deux membres de cette égalité dans tout le domaine de variation des variables, on obtient

$$\int \psi_m^* \hat{L}\, \psi_n\, dx - \int \psi_n \hat{L}^* \psi_m^*\, dx = (L_n - L_m) \int \psi_m^* \psi_n\, dx.$$

Comme $\hat{L}$ est un opérateur autoconjugué, le premier membre de cette dernière équation est égal à zéro (pour bien le montrer on posera dans l'égalité (18.7) de définition de l'opérateur autoconjugué $\psi_m = u_1$, $\psi_n = u_2$), de sorte que nous écrirons

$$(L_n - L_m) \int \psi_m^* \psi_n\, dx = 0. \tag{21.4}$$

Et comme $L_n \neq L_m$, il s'ensuit que la validité de (21.2) est démontrée.

Les fonctions d'un spectre discret se présentent toujours sous une forme de carré sommable, ce qui permet de les normer à l'unité:

$$\int \psi_n^* \psi_n \, dx = 1. \tag{21.5}$$

En associant (21.5) à (21.2) on obtient:

$$\int \psi_m^* \psi_n \, dx = \delta_{mn}, \tag{21.6}$$

où le symbole δ_{mn} est défini par

$$\begin{aligned} \delta_{mn} &= 1, \quad \text{pour } n = m, \\ \delta_{mn} &= 0, \quad \text{pour } n \neq m. \end{aligned} \tag{21.7}$$

Nous désignerons tout système de fonctions satisfaisant à (21.6) sous le nom de systèmes de fonctions orthogonales normées (ou orthonormées).

Dans la plupart des cas qui se rencontrent en mécanique quantique, à une valeur propre L_n de l'opérateur $\hat{L}$ correspondent non pas une seule fonction ψ_n, mais plusieurs fonctions propres $\psi_{n1}, \psi_{n2}, \ldots, \psi_{nk}, \ldots, \psi_{nf}$. Ces cas sont dits dégénérés. Si à une valeur propre $L = L_n$ correspondent f fonctions propres (avec $f > 1$) on dit qu'il y a dégénérescence d'ordre f. Le sens physique du terme « dégénérescence » réside en ce qu'une valeur déterminée de la grandeur $L = L_n$ peut être réalisée dans plusieurs états différents.

Le théorème de l'orthogonalité des fonctions propres que nous venons de démontrer ne s'applique qu'aux fonctions se rattachant à des valeurs propres différentes. S'il y a dégénérescence, les différentes fonctions ψ_{nk} ($k = 1, 2, \ldots, f$) correspondent à une seule et même valeur L_n:

$$\hat{L}\psi_{nk} = L_n \psi_{nk}, \quad k = 1, 2, 3, \ldots, f. \tag{21.8}$$

De ce fait ces fonctions-là ne seront pas, en règle générale, orthogonales. On démontre cependant [1]) qu'il est toujours possible de choisir ces fonctions de manière qu'elles soient mutuellement orthogonales:

$$\int \psi_{nk'}^* \psi_{nk} \, dx = \delta_{k'k}. \tag{21.9}$$

On pourra donc considérer que la condition (21.6) se trouve toujours satisfaite si par m et n on entend, dans le cas général, non pas un seul indice, mais tout l'ensemble d'indices définissant la fonction propre (par exemple, au lieu de m on peut avoir deux indices m et k', et au lieu de n également deux indices n et k).

---

[1]) Cf. annexe II.

Dans le cas où l'opérateur $\hat{L}$ possède une suite continue de valeurs propres, les théorèmes ci-dessus ne sont pas directement utilisables. Cependant, dans ce cas aussi, les fonctions propres possèdent des propriétés analogues à celles des fonctions d'un spectre discret.

On ne peut pas numéroter les fonctions propres d'un spectre continu. Elles dépendent alors de leurs valeurs propres L comme d'un paramètre, ce qui s'exprime par

$$\psi_L(x) = \psi(x, L), \tag{21.10}$$

où x représente les variables à l'aide desquelles on exprime l'opérateur $\hat{L}$.

Les propriétés d'orthogonalité des fonctions propres d'un spectre continu se laissent exprimer le plus simplement à l'aide du symbole spécial $\delta(L' - L)$, appelé fonction de Dirac ou fonction δ. Cette fonction possède les propriétés suivantes:

$$\left.\begin{aligned} &\int_a^b f(L')\,\delta(L' - L)\,dL' = 0, && \text{si le point } L' = L \text{ est extérieur à l'intervalle } (a, b), \\ &\int_a^b f(L')\,\delta(L' - L)\,dL' = f(L), && \text{si le point } L' = L \text{ est à l'intérieur de l'intervalle } (a, b), \end{aligned}\right\} \tag{21.11}$$

$f(L')$ est une fonction quelconque (mais suffisamment lisse). On démontre [1]) que les *fonctions d'un spectre continu* $\psi(x, L)$ *peuvent être normées de telle manière que*

$$\int \psi^*(x, L')\,\psi(x, L)\,dx = \delta(L' - L). \tag{21.12}$$

Cette égalité est analogue à (21.6), puisque selon (21.11) $\delta(L' - L) = 0$ partout sauf en $L' = L$ où δ devient infinie. Ceci montre que le symbole $\delta(L' - L)$ joue le même rôle que le symbole δ_{mn} utilisé dans le cas du spectre discret.

On démontre en mathématiques que le système de fonctions propres d'opérateurs d'une très large classe est non seulement un système de fonctions orthogonales, mais encore un système complet.

Il en résulte que toute fonction $\psi(x)$ qui est définie dans le même domaine de variation des variables et qui est soumise à la même classe de conditions aux limites que les fonctions propres $\psi_n(x)$, peut être représentée par une série de ces fonctions propres:

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x). \tag{21.13}$$

En utilisant la propriété d'orthogonalité des fonctions ψ_n on arrive à déterminer les coefficients c_n et par suite la série représentant $\psi(x)$.

---

[1]) Cf. annexe III.

A cette fin multiplions (21.13) par $\psi_m^*(x)$ et intégrons dans tout l'espace:

$$\int \psi_m^*(x)\,\psi(x)\,dx = \sum_n c_n \int \psi_m^*(x)\,\psi_n(x)\,dx.$$

En raison de l'orthogonalité et de la normation des fonctions ψ_n, les intégrales figurant dans le second membre sont égales à δ_{mn} (cf. (21.6)); on écrit donc

$$\int \psi_m^*(x)\,\psi(x)\,dx = \sum_n c_n\,\delta_{mn} = c_m.$$

De là, en remplaçant m par n, il vient

$$c_n = \int \psi_n^*(x)\,\psi(x)\,dx. \tag{21.14}$$

Connaissant ψ et le système des fonctions orthogonales nous pouvons donc déterminer toutes les amplitudes c_n figurant dans la série (21.13). Un cas particulier de développement suivant les fonctions orthogonales est celui des séries de Fourier.

Pour un spectre continu le développement conduit à une intégrale semblable à l'intégrale de Fourier, soit

$$\psi(x) = \int c(L)\,\psi(x, L)\,dL. \tag{21.15}$$

Afin de déterminer les coefficients $c(L)$ nous multiplions (21.15) par $\psi^*(x, L')$ et nous intégrons par rapport à x le résultat obtenu:

$$\int \psi^*(x, L')\,\psi(x)\,dx = \int c(L)\,dL \int \psi^*(x, L')\,\psi(x, L)\,dx =$$

$$= \int c(L)\,dL\,\delta(L' - L) = c(L').$$

Remplaçant ici L' par L, on obtient finalement

$$c(L) = \int \psi^*(x, L)\,\psi(x)\,dx. \tag{21.16}$$

La possibilité de représenter une fonction quelconque par les séries (21.13) et (21.15) dont les termes sont les fonctions propres des opérateurs, conduit à une conclusion importante: tout état défini par la fonction d'onde $\psi(x)$ peut être représenté sous la forme d'une superposition d'états (21.13) ou (21.15) se rapportant à des valeurs déterminées d'une grandeur mécanique quelconque. En effet les états ψ_n ou $\psi(x, L)$ sont, par définition, des états dans lesquels une grandeur mécanique L, quelle qu'elle soit, a une valeur L_n (respectivement L) bien déterminée. Les expressions (21.13) et (21.15) représentent $\psi(x)$ sous la forme d'une somme (ou d'une intégrale) de ces états particuliers.

§ 22. Méthode générale de calcul des probabilités des résultats d'une mesure

Nous avons montré ci-dessus comment on fait pour calculer la valeur moyenne $\bar{L}$ de toute grandeur, représentée par l'opérateur $\hat{L}$, et comment on détermine les valeurs possibles $L_1, L_2, \ldots, L_n$ de cette grandeur. Nous allons calculer maintenant la probabilité de trouver par mesure d'une grandeur mécanique L dans un certain état $\psi(x)$ une valeur $L = L_n$. L'idée maîtresse du procédé de calcul repose sur le principe de la superposition des états. Soient $\psi_n(x)$ les fonctions propres de l'opérateur $\hat{L}$. Etant donné que ces fonctions forment un système orthogonal et complet nous pouvons représenter la fonction d'onde ψ sous forme de la superposition:

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x). \qquad (22.1)$$

Pour la fonction conjuguée on trouve de même:

$$\psi^*(x) = \sum_m c_m^* \psi_m^*(x) \qquad (22.1')$$

(où m passe par les mêmes valeurs que n).

En portant (22.1) et (22.1') dans la formule de la valeur moyenne de la grandeur L dans l'état ψ, nous obtenons:

$$\bar{L} = \int \psi^* \hat{L} \psi dx = \sum_n \sum_m c_m^* c_n \int \psi_m^* \hat{L} \psi_n dx. \qquad (22.2)$$

Comme ψ_n est la fonction propre de l'opérateur $\hat{L}$, nous écrirons

$$\hat{L} \psi_n = L_n \psi_n. \qquad (22.3)$$

Utilisant (22.3) et l'orthogonalité des fonctions ψ_m^* et ψ_n, nous obtenon à la place de (22.2):

$$\bar{L} = \sum_n \sum_m c_m^* c_n L_n \delta_{mn} = \sum_n c_n^* c_n L_n,$$

soit

$$\bar{L} = \sum_n |c_n|^2 L_n. \qquad (22.4)$$

En multipliant maintenant (22.1) par (22.1') et en intégrant le produit obtenu dans tout l'espace, on trouve

$$1 = \int \psi^* \psi \, dx = \sum_n \sum_m c_m^* c_n \int \psi_m^* \psi_n \, dx = \sum_m \sum_n c_m^* c_n \delta_{mn} = \sum_n |c_n|^2$$

ou

$$\sum_n |c_n|^2 = 1. \qquad (22.5)$$

Si d'autre part on désigne par $w(L_n)$ la probabilité de ce qu'une valeur aléatoire L corresponde à une des valeurs possibles L_n, on écrira conformément à la définition générale de la valeur moyenne

$$\bar{L} = \sum_n w(L_n) L_n \tag{22.6}$$

à condition que

$$\sum w(L_n) = 1. \tag{22.7}$$

En comparant deux à deux les formules (22.6) et (22.7) aux formules (22.4) et (22.5), on arrive au résultat suivant [1]):

$$w(L_n) = |c_n|^2. \tag{22.8}$$

La probabilité de trouver pour une grandeur mécanique L une valeur qui soit précisément une de ses valeurs possibles L_n, est égale au carré du module de l'amplitude de l'état propre ψ_n. En d'autres termes cette probabilité est déterminée par l'intensité $|c_n|^2$ avec laquelle l'état propre ψ_n est représenté dans l'état ψ.

Pour calculer les probabilités d'apparition de certaines valeurs d'une grandeur d'un spectre continu, on procède de façon analogue au cas d'un spectre discret. On commence par décomposer l'état donné ψ suivant les fonctions propres $\psi(x, L)$ de l'opérateur $\hat{L}$:

$$\psi(x) = \int c(L)\, \psi(x, L)\, dL, \tag{22.9}$$

on remarquera que $\psi(x, L)$ est normé à la fonction δ et ψ est normé à l'unité.

Calculons une nouvelle fois la valeur moyenne de L dans l'état ψ:

$$\bar{L} = \int \psi^* \hat{L} \psi\, dx = \int\int c^*(L')\, \psi^*(x, L')\, dL' \hat{L} \int c(L)\, \psi(x, L)\, dL\, dx.$$

Puisque $\psi(x, L)$ est une fonction propre, on aura

$$\hat{L}\, \psi(x, L) = L\, \psi(x, L);$$

en portant ce dernier résultat dans l'expression de $\bar{L}$ et en modifiant l'ordre d'intégration, on obtient

$$\bar{L} = \int\int c^*(L')\, c(L)\, L\, dL'\, dL \int \psi^*(x, L')\, \psi(x, L)\, dx$$

et en tenant compte de (21.12)

$$\bar{L} = \int\int c^*(L')\, c(L)\, L\, dL' dL\, \delta(L' - L).$$

---

[1]) Pour pouvoir comparer en toute rigueur (22.6) et (22.4) il faudrait considérer un opérateur qui soit fonction de L et qui soit égal à l'unité pour $L = L_n$ et à zéro, lorsque $L \neq L_n$. La valeur moyenne par rapport à un tel opérateur est égale à $|c_n|^2$ selon (22.4) et à $w(L_n)$ selon (22.6); il en résulte que $|c_n|^2 = w(L_n)$.

Mettant à profit les propriétés de la fonction δ, on arrive au résultat suivant:

$$\bar{L} = \int |c(L)|^2 L\, dL. \tag{22.10}$$

En poursuivant le calcul comme ci-dessus on obtient

$$1 = \int \psi^* \psi dx = \int dx \int c^*(L')\, \psi^*(x, L')\, dL' \int c(L)\, \psi(x, L)\, dL =$$

$$= \iint c^*(L')\, c(L)\, dL' dL \delta(L' - L) = \int |c(L)|^2\, dL,$$

c.-à-d.

$$\int |c(L)|^2\, dL = 1. \tag{22.11}$$

Si la probabilité de ce que la valeur d'une grandeur aléatoire continue soit comprise entre L et $L + dL$ est $w(L)\, dL$, on a, selon la définition générale de la valeur moyenne,

$$\bar{L} = \int L w(L)\, dL, \tag{22.12}$$

avec

$$\int w(L)\, dL = 1. \tag{22.13}$$

En comparant deux à deux (22.12) et (22.13) avec (22.10) et (22.11) on obtient

$$w(L)\, dL = |c(L)|^2\, dL. \tag{22.14}$$

Nous pouvons donc constater que dans le cas d'un spectre continu nous arrivons également à une interprétation statistique des intensités des états propres $|c(L)|^2$ [1]).

Les formules ci-dessus ne sont valables que pour des ensembles purs, définis chacun par une seule fonction d'onde $\psi(x)$. Pour pouvoir être appliquées à des ensembles mixtes, les formules ci-dessus doivent être généralisées.

Posons que nous ayons un ensemble mixte formé d'ensembles purs $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \ldots, \psi_\alpha, \ldots$ mélangés dans les proportions $P_1, P_2, \ldots, P_\alpha, \ldots$ Si alors $w_\alpha(L_n)$ est la probabilité de trouver dans un ensemble pur ψ_α

---

[1]) Remarquons que la formule (22.14) comprend comme cas particulier la formule (12.4) définissant la probabilité d'impulsion. En effet $c(p_x, p_y, p_z)$ est l'amplitude de l'état ψ_p présentant une impulsion déterminée, c.-à-d. l'amplitude de l'état propre de l'opérateur impulsion. De ce fait $c(p_x, p_y, p_z)$ et $c(L)$ de la formule (22.14) ont des significations analogues. Pour passer de (22.14) à (12.4) il suffit de remplacer L par p_x, p_y, p_z et dL par le produit $dp_x dp_y dp_z$.

la valeur L_n d'une grandeur L, la probabilité totale de trouver $L = L_n$ dans un ensemble mixte sera égale à

$$w(L_n) = \sum_{\alpha} P_\alpha \; w_\alpha (L_n). \tag{22.15}$$

En raisonnant de même on trouve pour une grandeur présentant un spectre continu

$$w(L)\, dL = \sum_{\alpha} P_\alpha \, w_\alpha (L) \; dL, \tag{22.16}$$

avec

$$w_\alpha (L_n) = | \, c_{\alpha n} \, |^2, \quad w_\alpha \; (L) = | \, c_\alpha \; (L) \, |^2, \tag{22.17}$$

où $c_{\alpha n}$ et $c_\alpha (L)$ sont les amplitudes respectives des fonctions propres $\psi_n (x)$ et $\psi (x, L)$ de l'opérateur $\hat{L}$ dans le développement de $\psi_\alpha (x)$. Conformément aux formules (22.15) et (22.16) la valeur moyenne de la grandeur $\hat{L}$ d'un ensemble mixte est

$$\bar{L} = \sum_{\alpha} P_\alpha \, \bar{L}_\alpha \, , \tag{22.18}$$

où $\bar{L}_\alpha$ est la valeur moyenne de L d'un ensemble pur ψ_α:

$$\bar{L}_\alpha = \int \psi_\alpha^* \, \hat{L} \; \psi_\alpha \; dx. \tag{22.19}$$

§ 23. Conditions déterminant la possibilité d'une mesure simultanée de différentes grandeurs mécaniques

Nous avons vu ci-dessus qu'il n'existe pas dans le domaine quantique d'états d'une particule dans lesquels l'impulsion et les coordonnées de position puissent avoir simultanément des valeurs déterminées. La même incompatibilité se retrouve pour bien d'autres grandeurs. En effet, pour qu'il puisse exister des états dans lesquels deux grandeurs L et M aient simultanément des valeurs bien déterminées, ce qui exige que $\overline{(\Delta L)^2} = 0$ et $\overline{(\Delta M)^2} = 0$, il faut que la fonction d'onde de cet état soit la fonction propre commune aux opérateurs $\hat{L}$ et $\hat{M}$. Or, en général, les équations des fonctions propres de deux opérateurs $\hat{L}$ et $\hat{M}$

$$\hat{L} \psi_L = L \psi_L \quad \text{et} \quad \hat{M} \, \psi_M = M \, \psi_M, \tag{23.1}$$

ont des solutions différentes $\psi_L \neq \psi_M$.

Aussi dans les états ψ_L caractérisés par une valeur donnée de L ($\overline{(\Delta L)^2} = 0$) la valeur de la grandeur M reste indéterminée ($\overline{(\Delta M)^2} > 0$) et inversement dans l'état ψ_M caractérisé par une valeur bien connue de M ($\overline{(\Delta M)^2} = 0$), c'est la grandeur L qui reste indéterminée ($\overline{(\Delta L)^2} > 0$).

Ce n'est que dans quelques cas particuliers que les valeurs de deux grandeurs L et M peuvent être déterminées simultanément (pour cela il

faut que $\psi_M = \psi_L$). On démontre que deux grandeurs L et M auront toujours et simultanément des valeurs bien déterminées si *leurs opérateurs $\hat{L}$ et $\hat{M}$ sont commutables.* En d'autres termes, il faut que l'on ait [1])

$$\hat{L}\hat{M} = \hat{M}\hat{L}. \tag{23.2}$$

Si par contre

$$\hat{L}\hat{M} \neq \hat{M}\hat{L}, \tag{23.3}$$

les grandeurs L et M ne peuvent avoir simultanément des valeurs déterminées (à moins de cas exceptionnels).

Deux grandeurs, représentées par des opérateurs commutables, peuvent avoir simultanément des valeurs bien déterminées et peuvent donc, en théorie tout au moins, être mesurées en même temps.

Deux grandeurs, représentées par des opérateurs non commutables, ne peuvent avoir simultanément des valeurs déterminées et ne peuvent donc être mesurées en même temps [2]).

La mesure de l'une de ces grandeurs L, par exemple, fait appraître l'état ψ_L. Si maintenant, que l'on a affaire à cet état ψ_L, on procède à une mesure de M, on arrive aussitôt à un nouvel état ψ_M différent de l'état ψ_L. Autrement dit la mesure de l'une des grandeurs modifie l'état du système de telle sorte que la valeur de la deuxième grandeur devient indéterminée.

Nous pouvons donc constater que dans le cas général l'état du système subit l'influence de l'appareil de mesure, comme celle que nous avons analysée ci-dessus à propos des mesures de l'impulsion et des coordonnées de position d'une particule (cf. §§ 14, 15). De ce fait tout appareil que l'on utilise dans le domaine quantique pour déterminer des grandeurs mécaniques caractérisant une microparticule, doit être étudié en vue de préciser la signification des résultats qu'il permet d'obtenir ainsi que des modifications qu'il fait apparaître dans l'état du système. Toute affirmation de caractère dogmatique négligeant l'analyse concrète de l'agencement de l'appareil mène à des conclusions erronées.

§ 24. Opérateurs de position et d'impulsion d'une microparticule

Pour autant que l'on considère une fonction d'onde comme une fonction des coordonnées de position d'une particule, l'opérateur de position $\hat{x}$ est le nombre x lui-même. L'action de la fonction des coordonnées de position d'une particule $F(x, y, z)$ considérée en tant qu'opérateur se réduit à une simple multiplication de $\psi(x, y, z)$ par $F(x, y, z)$.

---

[1]) Cf. annexe IV.

[2]) Voir rappel au bas de la page 105.

Avec ce même choix de variables [1]) pour la fonction d'onde, les opérateurs des projections d'impulsion de la particule s'expriment selon § 13 par

$$\hat{P}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{P}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{P}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}, \tag{24.1}$$

et sous forme vectorielle par

$$\hat{P} = -i\hbar\nabla, \tag{24.1'}$$

où ∇ est l'opérateur gradient (nabla).

Les opérateurs des projections d'impulsion et de coordonnées obéissent à des règles strictes de commutation, qui facilitent les calculs.

Désignons par $\psi(x, y, z)$ la fonction d'onde; on écrira alors

$$x(\hat{P}_x\psi) = x\left(-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x}\right) = -i\hbar x\frac{\partial\psi}{\partial x},$$

$$\hat{P}_x(x\psi) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(x\psi) = -i\hbar x\frac{\partial\psi}{\partial x} - i\hbar\psi.$$

En retranchant la seconde expression de la première, il vient

$$(x\hat{P}_x - \hat{P}_x x)\psi = i\hbar\psi,$$

c.-à-d.

$$x\hat{P}_x - \hat{P}_x x = i\hbar, \tag{24.2}$$

on écrira de même

$$y\hat{P}_y - \hat{P}_y y = i\hbar, \tag{24.2'}$$

$$z\hat{P}_z - \hat{P}_z z = i\hbar. \tag{24.2''}$$

Cette règle de commutation est connue sous le nom de *relations de commutation de Heisenberg*.

On constate que

$$x\hat{P}_y - \hat{P}_y x = 0, \tag{24.3}$$

$$y\hat{P}_z - \hat{P}_z y = 0, \tag{24.3'}$$

$$z\hat{P}_y - \hat{P}_y z = 0 \tag{24.3''}$$

et ainsi de suite.

En utilisant le même raisonnement on peut établir des relations de commutation plus générales applicables à toute fonction $F(x, y, z)$ et aux opérateurs d'impulsion. On obtient notamment

$$F\hat{P}_x - \hat{P}_x F = i\hbar\frac{\partial F}{\partial x}, \tag{24.4}$$

$$F\hat{P}_y - \hat{P}_y F = i\hbar\frac{\partial F}{\partial y}, \tag{24.4'}$$

$$F\hat{P}_z - \hat{P}_z F = i\hbar\frac{\partial F}{\partial z}. \tag{24.4''}$$

---

[1]) On examinera au ch. VII l'éventualité d'un autre choix de variables indépendantes pour la fonction d'onde.

Il s'ensuit des relations (24.2) et (24.4) qu'il n'existe pas d'états dans lesquels l'impulsion et la coordonnée conjuguée puissent avoir simultanément des valeurs bien déterminées. En fait les relations (24.2) et (24.4) expriment sous forme d'opérateurs la relation d'incertitude que nous connaissons déjà.

Etablissons maintenant les expressions des valeurs propres et des fonctions propres de l'opérateur de la projection de l'impulsion sur un axe donné (l'axe OX, par exemple). Conformément à ce qu'il a été dit au § 21 l'équation décrivant les fonctions propres de l'opérateur impulsion est de la forme

$$\hat{P}_x \psi = p_x \psi, \tag{24.5}$$

où p_x est une valeur propre. En utilisant la forme explicite de $\hat{P}_x$ il vient

$$-i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial x} = p_x \psi. \tag{24.5'}$$

Cette équation s'intègre aisément en donnant

$$\psi_{p_x}(x) = Ne^{i\frac{p_x x}{\hbar}}, \tag{24.6}$$

où N est un nombre constant. Pour que cette solution ait partout une valeur finie (la continuité et l'unicité de cette solution sont évidentes) il suffit que p_x soit un nombre réel quelconque. Aussi le spectre de valeurs propres de p_x est-il continu

$$-\infty < p_x < +\infty. \tag{24.7}$$

On peut choisir une valeur du facteur N telle que la fonction ψ_{p_x} soit normée à une fonction δ [1]). On posera pour cela $N = (2\pi\hbar)^{-1/2}$. Les fonctions propres de l'opérateur $\hat{P}_x$ une fois normées et orthogonalisées sont de la forme

$$\psi_{p_x}(x) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} e^{i\frac{p_x x}{\hbar}}, \tag{24.8}$$

$$\int \psi^*_{p'_x}(x)\,\psi_{p_x}(x)\,dx = \delta(p'_x - p_x), \tag{24.9}$$

ce qui signifie que les fonctions propres de l'opérateur impulsion ψ_{p_x} sont des ondes planes de De Broglie. Ce résultat est tout à fait normal, puisque la mécanique quantique a pour idée de départ que l'onde de De Broglie décrit un état caractérisé par une impulsion bien déterminée de la particule (§§ 7, 12).

[1]) Cf. annexe III, formule (20).

§ 25. Opérateur du moment cinétique d'une microparticule

En mécanique classique on entend par moment cinétique d'une particule (ou moment de quantité de mouvement) le produit vectoriel du rayon vecteur **r** mené d'un point donné (un centre de forces, par exemple) au point où se trouve la particule par l'impulsion de celle-ci:

$$\mathbf{M} = [\mathbf{r}\mathbf{p}]. \qquad (25.1)$$

Toute l'importance de cette grandeur pour la mécanique réside en ce qu'elle représente l'intégrale de mouvement dans un champ de forces centrales. En mécanique quantique le moment cinétique est représenté par l'opérateur

$$\hat{\boldsymbol{M}} = [\mathbf{r}\hat{\boldsymbol{P}}], \qquad (25.2)$$

où $\hat{\boldsymbol{P}}$ est l'opérateur vectoriel d'impulsion (24.1′), et **r** le rayon vecteur. Le choix d'un tel opérateur de moment cinétique est déterminé non seulement par son analogie de forme avec l'expression classique (25.1), mais surtout par ce que la grandeur représentée par l'opérateur $\hat{\boldsymbol{M}}$ est l'intégrale de mouvement dans un champ de forces centrales (cf. § 33) et possède des propriétés analogues à celles du moment cinétique en mécanique classique.

Les opérateurs des projections du moment cinétique sur les axes de coordonnées, selon la définition (25.2), sont de la forme

$$\left.\begin{aligned}\hat{M}_x &= \hat{P}_z y - \hat{P}_y z = i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial z}\right),\\ \hat{M}_y &= \hat{P}_x z - \hat{P}_z x = i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial x}\right),\\ \hat{M}_z &= \hat{P}_y x - \hat{P}_x y = i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right);\end{aligned}\right\} \qquad (25.3)$$

enfin, l'opérateur du carré du moment cinétique est donné par l'expression

$$\hat{\boldsymbol{M}}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2 = -\hbar^2\left\{\left(z\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial z}\right)^2 + \right.$$
$$\left. + \left(x\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 + \left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right)^2\right\}. \qquad (25.4)$$

Etablissons les règles de commutation des composantes du moment cinétique, dont nous ferons usage plus tard, tandis que maintenant elles nous serviront d'illustration des procédés mis en œuvre dans l'algèbre des opérateurs. Calculons le commutateur $\hat{G} = \hat{M}_y\hat{M}_z - \hat{M}_z\hat{M}_y$. Remplaçons $\hat{M}_y$ et $\hat{M}_z$ par leur expression (25.3) et calculons le produit $\hat{M}_y\hat{M}_z$:

$$\hat{M}_y\hat{M}_z = (\hat{P}_z x - \hat{P}_x z)(\hat{P}_x y - \hat{P}_y x) = \hat{P}_z x\hat{P}_x y - \hat{P}_x z\hat{P}_x y -$$
$$- \hat{P}_z x\hat{P}_y x + \hat{P}_x z\hat{P}_y x = y\hat{P}_z x\hat{P}_x - zy\hat{P}_x^2 - x^2\hat{P}_z\hat{P}_y + z\hat{P}_y\hat{P}_x x$$

(puisque y et $\hat{P}_z$, $\hat{P}_x$, z, tout comme $\hat{P}_x$, $\hat{P}_y$, x et $\hat{P}_z$, $\hat{P}_y$ commutent). On écrira de même

$$\hat{M}_z\hat{M}_y = y\hat{P}_z\hat{P}_x x - zy\hat{P}_x^2 - x^2\hat{P}_z\hat{P}_y + z\hat{P}_y x\hat{P}_x.$$

En retranchant la seconde égalité de la première, on trouve

$$\hat{M}_y\hat{M}_z - \hat{M}_z\hat{M}_y = y\hat{P}_z(x\hat{P}_x - \hat{P}_x x) + z\hat{P}_y(\hat{P}_x x - x\hat{P}_x).$$

En utilisant le résultat (24.2) on obtient

$$\hat{M}_y\hat{M}_z - \hat{M}_z\hat{M}_y = i\hbar(y\hat{P}_z - \hat{P}_y z) = i\hbar\hat{M}_x.$$

Permutons circulairement x, y, z; nous obtenons alors les trois commutations possibles

$$\hat{M}_y\hat{M}_z - \hat{M}_z\hat{M}_y = i\hbar\hat{M}_x, \tag{25.5}$$

$$\hat{M}_z\hat{M}_x - \hat{M}_x\hat{M}_z = i\hbar\hat{M}_y, \tag{25.5'}$$

$$\hat{M}_x\hat{M}_y - \hat{M}_y\hat{M}_x = i\hbar\hat{M}_z. \tag{25.5''}$$

Ceci montre que les *opérateurs des composantes du moment cinétique ne commutent pas.*

Par contre, *chacune des composantes du moment cinétique commute avec le carré du moment cinétique total*

$$\hat{M}_x\hat{\mathbf{M}}^2 - \hat{\mathbf{M}}^2\hat{M}_x = 0, \tag{25.6}$$

$$\hat{M}_y\hat{\mathbf{M}}^2 - \hat{\mathbf{M}}^2\hat{M}_y = 0, \tag{25.6'}$$

$$\hat{M}_z\hat{\mathbf{M}}^2 - \hat{\mathbf{M}}^2\hat{M}_z = 0. \tag{25.6''}$$

Nous laissons au lecteur le soin de le démontrer.

Il résulte de ces règles de commutation que les projections du moment cinétique M_x, M_y, M_z ne peuvent être mesurées simultanément. Lorsque dans un état une des projections a une valeur déterminée $(\overline{(\Delta\hat{M}_x)^2} = 0)$, les deux autres restent indéfinies $(\overline{(\Delta M_y)^2} > 0$ et $\overline{(\Delta M_z)^2} > 0)$ [1]). Par contre l'une quelconque des projections et le carré du moment cinétique total se laissent mesurer simultanément.

Déterminons maintenant quelles valeurs peuvent prendre les projections du moment cinétique sur un axe arbitrairement choisi, ainsi que les valeurs absolues du moment cinétique (plus exactement, les valeurs de M^2). Pour raison de commodité, nous passerons à un système de coordonnées sphériques en prenant pour axe OZ une direction donnée. Dans ce système

$$x = r\sin\theta\cos\varphi, \quad y = r\sin\theta\sin\varphi, \quad z = r\cos\theta, \tag{25.7}$$

θ étant l'angle entre l'axe OZ et le rayon vecteur $\mathbf{r}$, φ l'angle mesuré dans le plan xy par rapport à l'axe OX.

Le changement de coordonnées cartésiennes en coordonnées sphériques amène une transformation de (25.3) dont le résultat final est

---

[1]) Exception faite du cas où $\mathbf{M}^2 = 0$, puisqu'alors $M_x^2 = M_y^2 = M_z^2 = 0$.

$$\hat{M}_x = + i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \text{cotg } \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}\right), \tag{25.8}$$

$$\hat{M}_y = - i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \text{cotg } \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}\right), \tag{25.8'}$$

$$\hat{M}_z = - i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}, \tag{25.8''}$$

$$\hat{M}^2 = - \hbar^2 \nabla^2_{\theta, \varphi}, \tag{25.9}$$

$\nabla^2_{\theta, \varphi}$ est l'opérateur dit de Laplace pour la sphère

$$\nabla^2_{\theta, \varphi} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}\right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \tag{25.10}$$

Comme les opérateurs (25.8) et (25.9) n'agissent que sur les angles θ et φ, on peut se contenter de ne considérer que la dépendance de la fonction d'onde avec ces angles, c.-à-d.

$$\psi = \psi (\theta, \varphi). \tag{25.11}$$

L'équation permettant de calculer les valeurs propres de l'opérateur $\hat{M}^2$ est selon (20.2) (en y posant $\hat{L} = \hat{M}^2$, $L = M^2$):

$$\hat{M}^2 \psi = M^2 \psi. \tag{25.12}$$

En portant ici l'expression de $\hat{M}^2$ donnée par (25.9) et en posant

$$\lambda = \frac{M^2}{\hbar^2}, \tag{25.13}$$

l'équation (25.12) s'écrit sous la forme

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta}\right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \lambda \psi = 0. \tag{25.14}$$

Nous devons résoudre cette équation pour tout le domaine de variation des variables θ et φ ($0 \leqslant \theta \leqslant \pi$, $0 \leqslant \varphi < 2\pi$), et les solutions qui nous intéressent devront être *finies*, *continues* et *univoques*. L'équation (25.14) est l'équation bien connue des fonctions sphériques. Le lecteur trouvera dans l'annexe V des indications détaillées sur ces fonctions et sur le procédé de résolution de l'équation (25.14). Nous nous contenterons d'en donner ici un bref résumé.

Les solutions de cette équation satisfaisant aux conditions imposées n'existent pas pour toutes les valeurs de λ, mais seulement pour

$$\lambda = l (l + 1), \tag{25.15}$$

où l est un nombre entier positif.

Pour chacune de ces valeurs l on dispose de $2l + 1$ solutions qui sont des fonctions sphériques. Nous les écrirons sous la forme suivante

$$Y_{lm} (\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(l - |m|)! (2l + 1)}{(l + |m|)! 4\pi}} P_l^{|m|} (\cos \theta) e^{im\varphi}, \tag{25.16}$$

où m est un nombre entier tel que

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l, \quad \text{avec } l = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{25.17}$$

(en tout $2l + 1$ valeurs). Par le symbole $|m|$ on désigne la valeur absolue de m. La fonction $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ est définie par l'expression suivante:

$$P_l^{|m|}(\xi) = (1 - \xi^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{d\xi^{|m|}} P_l(\xi), \ \xi = \cos\theta, \tag{25.18}$$

$P_l(\xi)$ est un polynôme de Legendre:

$$P_l(\xi) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d\xi^l} [(\xi^2 - 1)^l]. \tag{25.19}$$

La quantité en facteur auprès de $P_l^{|m|}$ est choisie de telle sorte que les fonctions orthogonales Y_{lm} soient normées à l'unité à la surface de la sphère, c.-à-d.

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y_{l'm'}^{*} Y_{lm} \sin\theta \, d\theta \, d\varphi = \delta_{l'l}\delta_{m'm}. \tag{25.20}$$

(Les coordonnées θ et φ déterminent les points situés sur la surface de la sphère. Un élément de surface d'une sphère de rayon unité vaut $\sin\theta \, d\theta \, d\varphi$.)

Appliquons maintenant ces données à notre problème. Nous avons déjà indiqué que l'équation (25.14) n'a de solutions finies et univoques que pour $\lambda = l(l+1)$. Les valeurs propres de l'opérateur du carré du moment cinétique seront donc égales à

$$M_l^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \ldots, \tag{25.21}$$

et les fonctions propres correspondantes sont

$$\psi_{lm}(\theta, \varphi) = Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad m = 0, \pm 1, \ldots, \pm l. \tag{25.22}$$

A chaque valeur propre M_l^2 donnée par (25.21) il correspond $(2l + 1)$ fonctions propres, se distinguant les unes des autres par la valeur du nombre m. On se trouve donc en présence d'une *dégénérescence* (cf. § 21). On arrive aisément à saisir la signification de cette dégénérescence en remarquant que les fonctions propres de l'opérateur du carré du moment cinétique $\hat{M}^2$ sont en même temps les fonctions propres de l'opérateur de la projection du moment cinétique sur l'axe OZ ($\hat{M}_z$). En effet l'équation définissant les fonctions propres de l'opérateur $\hat{M}_z$ est

$$\hat{M}_z \psi = M_z \psi, \tag{25.23}$$

en y portant l'expression (25.8″) de $\hat{M}_z$ on obtient

$$-i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial\varphi} = M_z \psi. \tag{25.23'}$$

Si maintenant nous y portons ψ_{lm} en remarquant que ψ_{lm} est proportionnel à $e^{im\varphi}$, il vient

$$-i\hbar \cdot im\, \psi_{lm} = M_z\, \psi_{lm},$$

ce qui veut dire que l'équation (25.23) est satisfaite si on y porte la fonction ψ_{lm}: les valeurs propres de l'opérateur $\hat{M}_z$ sont alors égales à

$$M_z = \hbar m, \quad m = 0, \pm 1, \ldots, \pm l. \tag{25.24}$$

Il en découle que le moment total $M^2{}_l$ étant donné (l connu) les états ψ_{lm} d'indice m différent sont des états se distinguant les uns des autres par les valeurs de la projection du moment sur l'axe OZ.

Le résultat auquel nous avons abouti montre que les valeurs possibles du module du moment cinétique (25.21) et les valeurs possibles de la projection du moment cinétique sur un axe OZ arbitrairement choisi (25.24) sont quantifiées. Aucune autre valeur en dehors de celles que nous avons calculées ne peut se réaliser dans la nature. Dans des états pour lesquels $\mathbf{M}^2$ et M_z ont des valeurs données, les projections M_x et M_y ne peuvent avoir des valeurs bien déterminées (exception faite du cas où $l = 0$ lorsque $\mathbf{M}^2 = M_x = M_y = M_z = 0$). Les fonctions (25.22) ne sont pas en effet des fonctions propres des opérateurs $\hat{M}_x$ et $\hat{M}_y$ (25.8), ce dont on peut se rendre compte directement. Cette même conclusion s'impose du fait de la non-commutativité de $\hat{M}_x$, $\hat{M}_y$, $\hat{M}_z$.

Il est clair que les valeurs possibles de M_x et M_y sont les mêmes que celles de M_z (25.24) puisque la direction OZ n'a rien de particulier; pour nous en convaincre il suffit de poser que c'est l'axe OX ou l'axe OY qui a été choisi en qualité d'axe polaire. Si donc nous mesurons M_x ou M_y nous trouverons toujours une des valeurs $\hbar m$ ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l$), mais du fait de cette mesure apparaît un nouvel état caractérisé par une certaine valeur de M_x, par exemple. Dans cet état-là M_y et M_z seront indéterminés, ce qui signifie que les mesures simultanées des composantes du moment cinétique sont impossibles: la mesure de l'une d'elles rend indéterminée l'autre.

On voudrait attirer l'attention du lecteur sur certaines propriétés de symétrie des fonctions propres des opérateurs du moment de quantité de mouvement. Remplaçons les coordonnées x, y, z par $-x$, $-y$, $-z$ (réflexion par rapport à l'origine); cette opération porte le nom d' i n v e r s i o n. En coordonnées sphériques l'inversion représente le remplacement des coordonnées initiales r, θ et φ par r, $\pi - \theta$, $\varphi + \pi$. Lors d'une telle transformation des coordonnées la quantité $e^{im\varphi}$ se transforme en $e^{im(\varphi+\pi)} = (-1)^m e^{im\varphi}$ et $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ se transforme en $P_l^{|m|}(-\cos\theta) = (-1)^{l+|m|} \cdot P_l^{|m|}(\cos\theta)$ (cf. (25.18), (25.19)).

Ainsi $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ devient $(-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi)$, c.-à-d. se trouve multiplié par $(-1)^l$ quelle que soit la valeur de m. Autrement dit, l'opérateur d'inversion entraîne la multiplication de la fonction d'onde par $+1$ pour l pair et par -1 pour l impair.

Les états avec $(-1)^l = +1$ (l pair) sont dits états pairs, ou de parité positive, et ceux avec $(-1)^l = -1$ (l impair) sont dits états impairs ou de parité négative.

Notons que la notion de parité des états est plus générale que celle de parité d'états de moment cinétique donné (cf. § 107).

§ 26. Opérateur de l'énergie et fonction de Hamilton

a) *L'opérateur de l'énergie cinétique* $\hat{T}$. L'expérience montre que l'énergie cinétique des microparticules est liée à leurs impulsions de la même manière que dans le cas de corps macroscopiques [1]), autrement dit l'énergie cinétique T d'une particule de masse μ et d'impulsion $\mathbf{p}$ vaut

$$T = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} = \frac{1}{2\mu}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \tag{26.1}$$

Cette corrélation implique que l'opérateur de l'énergie cinétique doit être de la forme

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} = \frac{1}{2\mu}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2). \tag{26.2}$$

En remplaçant les opérateurs $\hat{p}_x$, $\hat{p}_y$, $\hat{p}_z$ par leurs expressions (24.1) on trouve

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2, \tag{26.2'}$$

où ∇^2 est l'opérateur de Laplace $\left(\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$. Ayant adopté cette définition de l'opérateur $\hat{T}$, ses valeurs propres T sont alors définies par (26.1), à condition d'entendre par p_x, p_y, p_z les valeurs propres des opérateurs d'impulsion $\hat{p}_x$, $\hat{p}_y$, $\hat{p}_z$.

En effet l'équation décrivant les fonctions propres $\psi(x, y, z)$ de l'opérateur $\hat{T}$ est

$$\hat{T}\psi = T\psi. \tag{26.3}$$

Cette équation est satisfaite par la fonction représentant une onde plane de De Broglie

$$\psi_T(x, y, z) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\frac{p_x x + p_y y + p_z z}{\hbar}}. \tag{26.4}$$

Cette même fonction est la fonction propre des opérateurs d'impulsion, de sorte que l'énergie cinétique T se trouve déterminée par mesure des impulsions p_x, p_y, p_z (il va de soi que les opérateurs $\hat{T}$, $\hat{p}_x$, $\hat{p}_y$, $\hat{p}_z$ commutent entre eux). L'opérateur $\hat{T}$ se laisse aisément exprimer dans tout

[1]) Cette corrélation est en fait incluse dans les relations de correspondance de De Broglie (cf. § 7).

système de coordonnées curvilignes. Il suffit pour cela d'exprimer l'opérateur de Laplace ∇^2 dans ce système de coordonnées. Dans le système de coordonnées sphériques l'opérateur s'écrit

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\nabla^2_{\theta\varphi}}{r^2}, \tag{26.5}$$

$\nabla^2_{\theta\varphi}$ est donné par l'expression (25.10).

En portant (26.5) dans (26.2′) et en tenant compte de (25.9) on obtient

$$\hat{T} = \hat{T}_r + \frac{\hat{M}^2}{2\mu r^2}, \tag{26.6}$$

où $\hat{M}^2$ est l'opérateur du carré du moment cinétique, et $\hat{T}_r$ est défini par

$$\hat{T}_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right). \tag{26.7}$$

On peut considérer $\hat{T}_r$ comme l'opérateur de l'énergie cinétique, correspondant à un *mouvement le long du rayon vecteur*, et l'opérateur $\hat{M}^2/2\mu r^2$ comme l'opérateur de l'énergie cinétique d'un mouvement *transversal* [1]).

b) *L'opérateur de l'énergie totale* $\hat{H}$. Remarquons tout d'abord que puisque l'énergie potentielle ne dépend que des coordonnées x, y, z de la particule, son opérateur $\hat{U}$ est tout simplement $U(x, y, z)$. En mécanique classique l'énergie totale est égale à la somme de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique.

De même, en mécanique quantique l'opérateur représentant l'énergie totale est égal à la somme des opérateurs de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}(x, y, z). \tag{26.8}$$

La forme analytique de l'énergie potentielle $\hat{U}(x, y, z)$ est déterminée, comme en mécanique classique, par l'expérience et caractérise le champ de force agissant sur la particule.

Remarquons cependant qu'en mécanique quantique on ne peut pas dire que l'énergie totale est égale à la somme des énergies potentielle et cinétique, puisque la première dépend des coordonnées et la seconde des impulsions.

Or nous savons que dans les ensembles quantiques on ne peut trouver d'états dans lesquels les impulsions et les coordonnées des particules aient simultanément des valeurs déterminées.

[1]) La formule (26.6) écrite sous la forme

$$T = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\mathbf{M}^2}{2\mu r^2}$$

correspond parfaitement à la notion d'énergie cinétique de la mécanique classique; p_r est la projection de l'impulsion sur le rayon vecteur $\mathbf{r}$.

Aussi ne peut-on déterminer l'énergie totale d'une particule en déterminant séparément son énergie potentielle et son énergie cinétique[1]).

L'énergie totale doit être mesurée directement comme un tout indissociable. Les valeurs que peut prendre l'énergie totale d'une particule dépendent de la forme de la fonction $U(x, y, z)$, ce qui revient à dire qu'elles dépendent de la nature de la particule et de celle du champ de force dans lequel elle se déplace. La détermination de ces valeurs constitue un des principaux problèmes de la mécanique quantique et sera traitée plus loin.

En mécanique classique l'énergie totale exprimée en termes de coordonnées et d'impulsion est désignée sous le nom de fonction de Hamilton. Or comme nous exprimons l'opérateur $\hat{T}$ en termes d'opérateurs d'impulsion (formule (26.2)) nous désignerons cet opérateur $\hat{H}$ sous le nom d'*opérateur de la fonction de Hamilton* ou plus simplement sous le nom de *hamiltonien*.

§ 27. Hamiltonien

On peut étendre la notion de fonction de Hamilton même à des systèmes non conservatifs, aussi a-t-elle une validité plus générale que la notion d'énergie mécanique.

Il existe en mécanique classique des règles simples pour exprimer la fonction de Hamilton. La forme de cette fonction dépend de la nature du système mécanique, c.-à-d. de la nature des particules, de leurs interactions mutuelles et de leur interaction avec le champ extérieur. Connaissant la fonction de Hamilton on trouve aisément l'équation de mouvement dans tout système de coordonnées.

Il existe en mécanique quantique des règles similaires pour écrire l'opérateur de la fonction de Hamilton ou hamiltonien.

Nous nous limiterons pour le moment à l'étude du mouvement d'une seule particule dans un champ extérieur; plus tard nous décrirons le hamiltonien d'un système de particules (§ 102).

On doit distinguer deux cas importants: celui où les forces agissantes ne dépendent pas de la vitesse de la particule, et celui où elles en dépendent. Dans le premier cas la force **F** n'est fonction que des coordonnées de la particule et du temps et peut être représentée sous forme du gradient d'une certaine fonction $U(x, y, z)$ que nous appelons la *fonction de force*[2]):

$$\mathbf{F} = -\nabla U(x, y, z, t). \tag{27.1}$$

[1]) Les opérateurs $\hat{T}$ et $\hat{U}$ ne sont évidemment pas commutables; on peut s'en rendre compte en appliquant la règle de commutation (24.4). Il en résulte qu'on ne peut déterminer simultanément $\hat{T}$ et $\hat{U}$ pour un seul et même état ψ.

[2]) On entend plus souvent par fonction de force $-U$. Remarquons encore qu'en représentant la force comme le gradient de U nous excluons de ce fait le champ tourbillonnaire (cas où rot $\mathbf{F} \neq 0$). En mécanique des microparticules on ne rencontre pas de forces de cette nature, indépendantes de la vitesse.

Lorsque les forces sont indépendantes du temps, $U(x, y, z)$ représente tout simplement l'énergie potentielle de la particule. Dans ce dernier cas la fonction de Hamilton se confond avec l'énergie totale de la particule et devient égale à $T + U(x, y, z)$. Le hamiltonien correspondant est (26.8) et se confond alors avec l'opérateur de l'énergie totale. Dans le cas le plus général la fonction de Hamilton est égale à la somme de l'énergie cinétique T et de la fonction de force U: $H = T + U(x, y, z, t)$. Mais puisque U ne représente plus l'énergie potentielle, H ne représente plus l'énergie totale du système.

En parfaite analogie avec l'expression classique de la fonction de Hamilton, en mécanique quantique le hamiltonien s'écrit dans ce cas

$$\hat{H} = \hat{T} + U(x, y, z, t), \tag{27.2}$$

U étant la fonction de force.

Il nous reste à examiner le cas où les forces dépendent de la vitesse de la particule. Dans le microcosme les seules forces de ce type que l'on connaisse sont les forces qui se manifestent dans un champ électromagnétique (forces de Lorentz). Il suffit donc de définir le hamiltonien du mouvement d'une particule chargée (de charge e et de masse μ) dans un champ électromagnétique arbitraire.

Il s'ensuit de la théorie de champ que tout champ électromagnétique peut être décrit à l'aide d'un potentiel scalaire V et d'un potentiel vecteur $\mathbf{A}$, avec

$$\mathcal{E} = -\nabla V - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \tag{27.3}$$

$$\mathcal{H} = \operatorname{rot} \mathbf{A}, \tag{27.4}$$

$\mathcal{E}$ étant l'intensité du champ électrique et $\mathcal{H}$ l'intensité du champ magnétique.

La fonction classique de Hamilton, déterminant la forme correcte des équations de mouvement dans un champ électromagnétique, s'écrit

$$H = \frac{1}{2\mu}\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 + eV, \tag{27.5}$$

où $\mathbf{p}(p_x, p_y, p_z)$ est le vecteur impulsion généralisé (de sorte que $\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A} = \mu\mathbf{v}$, $\mathbf{v}$ étant la vitesse de la particule; mais $\mathbf{p} \neq \mu\mathbf{v}$!) [1]).

Il s'avère qu'en mécanique quantique nous n'arrivons à un hamiltonien correct qu'en entendant par $\mathbf{p}$ l'opérateur d'impulsion $\hat{\mathbf{P}} = -i\hbar\nabla$, ce qui signifie que dans ce cas l'opérateur de Hamilton doit s'écrire

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}\left(\hat{\mathbf{P}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 + eV. \tag{27.6}$$

[1]) Cf. annexe VI.

S'il existe en plus des forces électromagnétiques d'autres forces, décrites par une fonction de force U, le hamiltonien s'exprimera par

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}\left(\hat{\mathbf{P}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 + eV + U. \qquad (27.7)$$

Explicitons maintenant l'opérateur $\left(\hat{\mathbf{P}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2$. On a

$$\left(\hat{\mathbf{P}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 = \left(\hat{P}_x - \frac{e}{c}A_x\right)^2 + \left(\hat{P}_y - \frac{e}{c}A_y\right)^2 + \left(\hat{P}_z - \frac{e}{c}A_z\right)^2. \qquad (27.8)$$

Suivant la définition du produit d'opérateurs

$$\left(\hat{P}_x - \frac{e}{c}A_x\right)^2 = \left(\hat{P}_x - \frac{e}{c}A_x\right)\left(\hat{P}_x - \frac{e}{c}A_x\right) =$$
$$= \hat{P}_x^2 - \frac{e}{c}\hat{P}_x A_x - \frac{e}{c}A_x \hat{P}_x + \frac{e^2}{c^2}A_x^2.$$

D'autre part, nous avons selon (24.4)

$$\hat{P}_x A_x - A_x \hat{P}_x = -i\hbar\frac{\partial A_x}{\partial x},$$

et de ce fait

$$\left(\hat{P}_x - \frac{e}{c}A_x\right)^2 = \hat{P}_x^2 - \frac{2e}{c}A_x\hat{P}_x + \frac{i\hbar e}{c}\frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{e^2}{c^2}A_x^2.$$

En refaisant ce même calcul pour les deux autres termes de (27.8) et en sommant les résultats, nous obtenons

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}\hat{\mathbf{P}}^2 - \frac{e}{\mu c}\mathbf{A}\hat{\mathbf{P}} + \frac{i\hbar e}{2\mu c}\operatorname{div}\mathbf{A} + \frac{e^2}{2\mu c^2}\mathbf{A}^2 + eV + U. \qquad (27.9)$$

Il s'ensuit des considérations développées aussi bien dans ce paragraphe que dans le paragraphe précédent que l'opérateur de la fonction de Hamilton ou celui de l'énergie est déterminé par: 1) la nature de la particule (dans le cas général par la nature du système de particules, cf. § 102), et 2) par la nature des champs agissant sur cette particule.

C'est l'opérateur le plus important pour la mécanique car par son intermédiaire nous arrivons à formuler en termes mathématiques toutes les particularités du système que nous nous proposons d'étudier.

Il importe de remarquer que *le nombre de variables indépendantes figurant dans le hamiltonien est par définition égal au nombre de degrés de liberté du système considéré.*

La concordance entre théorie et expérience se trouve prédéterminée par l'énoncé du problème à résoudre, c.-à-d. par le choix du hamiltonien (qui doit tenir compte de toutes les interactions suffisamment importantes pour influer sur le résultat).

D'habitude on adopte en qualité de variables indépendantes du hamiltonien les coordonnées cartésiennes de la particule, puisque les opérateurs

caractérisant les interactions (l'énergie potentielle, par exemple) s'expriment sous une forme particulièrement simple (un nombre) et l'opérateur de l'énergie cinétique par un opérateur différentiel du second ordre, relativement simple. On peut cependant choisir d'autres variables indépendantes [1]).

Afin d'exprimer le hamiltonien dans un système quelconque de coordonnées curvilignes q_1, q_2, q_3, il suffit de passer du hamiltonien que nous avons établi pour un système de coordonnées cartésiennes à sa nouvelle forme dans le système de coordonnées choisi, en suivant les règles usuelles du calcul différentiel (un exemple de changement de coordonnées est donné par la formule (26.5)). La forme du hamiltonien rapporté à un système de coordonnées curvilignes n'est pas dans un rapport aussi simple avec la fonction classique de Hamilton que dans le cas de l'utilisation du système cartésien (on remplace alors $\mathbf{p}$ par l'opérateur $\hat{P}$). Ce résultat n'est pas fortuit. Parmi tous les systèmes de coordonnées le système cartésien a ceci de particulier que l'énergie cinétique s'y exprime par la somme des carrés des composantes de l'impulsion p_x, p_y, p_z, de sorte qu'une mesure de l'impulsion suffit pour calculer l'énergie cinétique.

Dans les systèmes de coordonnées curvilignes l'énergie cinétique s'exprime par une fonction quadratique des impulsions généralisées:

$$T = \sum_{i,k=1}^{3} a_{ik}(q_1, q_2, q_3)\, p_i p_k, \tag{27.10}$$

les coefficients a_{ik} étant des fonctions des coordonnées. La mesure de p_k ($k = 1, 2, 3$) ne suffit pas à déterminer l'énergie cinétique puisqu'il faut connaître encore les coefficients a_{ik}. Ces coefficients étant des fonctions des coordonnées q_k ($k = 1, 2, 3$) ne peuvent être déterminés en même temps que les impulsions p_k. Ce n'est donc que dans le système cartésien que la mesure des impulsions suffit pour connaître l'énergie cinétique [2]).

---

[1]) Si la particule est à spin (cf. §§ 58, 59, 60), le hamiltonien comporte, en plus des coordonnées, la variable de spin.

[2]) On donne dans l'annexe VII les équations de la mécanique quantique en coordonnées curvilignes.

CHAPITRE IV

VARIATION DE L'ÉTAT DANS LE TEMPS

§ 28. Equation de Schrödinger

Posons que soit donnée à un instant $t = 0$ une fonction d'onde $\psi(x, 0)$ décrivant l'état d'un ensemble de particules (par x nous entendons toutes les coordonnées de la particule). Connaissant cette fonction d'onde nous pouvons calculer les probabilités des résultats de mesure de différentes grandeurs mécaniques d'un ensemble de particules se trouvant à l'instant $t = 0$ dans l'état $\psi(x, 0)$. Nous entendons par là que cette fonction d'onde détermine l'état d'une particule à l'instant $t = 0$.

Supposons maintenant que nous ayons l'intention de procéder à des mesures non pas à l'instant $t = 0$, mais plus tard, à un instant $t > 0$. Dans l'intervalle l'état de la particule (dans le cas général l'état d'un système de particules) aura changé et sera représenté par une nouvelle fonction d'onde, soit $\psi(x, t)$. Nous savons qu'une fonction d'onde change également du fait même de la mesure (« réduction du paquet d'ondes », § 17). Nous admettons donc que dans l'intervalle de temps compris entre l'instant initial $t = 0$ et l'instant t aucune mesure n'aura été faite, de sorte qu'il ne peut s'agir que de variations de l'état résultant exclusivement du mouvement propre de la particule (ou du système de particules) sans aucune intervention d'un appareil de mesure.

Comment, dans ce cas, les fonctions d'onde $\psi(x, 0)$ et $\psi(x, t)$ sont-elles liées entre elles?

Puisqu'une fonction d'onde caractérise entièrement un ensemble pur, elle doit déterminer également son évolution ultérieure. *Cette condition exprime le principe de causalité dans son application à la mécanique quantique* [1]). Mathématiquement cela signifie que, connaissant à l'instant $t = 0$ la fonction d'onde $\psi(x, 0)$, on doit pouvoir en déduire de manière univoque la fonction d'onde $\psi(x, t)$ à un instant ultérieur t.

---

[1]) Nous laisserons ouverte la question de savoir si cette formulation du principe de causalité, qui est généralement admise, est bien la seule valable. On peut tout aussi bien envisager le cas où la solution du problème est déterminée non par les conditions initiales, mais par des conditions relatives au temps passé et au temps futur; dans ce cas nous avons affaire à un problème où il s'agit de trouver des solutions propres dans l'espace et dans le temps.

Considérons la fonction ψ à un instant Δt infiniment proche de $t = 0$. On écrira alors

$$\psi(x, \Delta t) = \psi(x, 0) + \left(\frac{\partial \psi (x, t)}{\partial t}\right)_{t=0} \Delta t + \ldots$$

D'après ce qui vient d'être dit $\left(\frac{\partial \psi (x, t)}{\partial t}\right)_{t=0}$ doit pouvoir se déterminer à partir de $\psi(x, 0)$, c.-à-d.

$$\left(\frac{\partial \psi (x, t)}{\partial t}\right)_{t=0} = \hat{L}(x, 0)\, \psi(x, 0),$$

où $\hat{L}(x, 0)$ est une certaine opération à laquelle on doit soumettre $\psi(x, 0)$ pour trouver $\left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)_{t=0}$.

Puisque l'instant $t = 0$ a été choisi de façon arbitraire, on peut écrire

$$\frac{\partial \psi (x, t)}{\partial t} = \hat{L}(x, t)\, \psi(x, t). \tag{28.1}$$

La forme de l'opérateur $\hat{L}$, que l'on pourrait appeler opérateur de dérive dans le temps, ne se laisse pas déterminer à l'aide des considérations générales de mécanique quantique développées dans ce qui précède, et doit donc être postulée.

Conformément au principe de superposition des états cet opérateur doit être *linéaire*. D'autre part il ne peut comporter aucune dérivée et aucune intégrale par rapport au temps. En effet s'il renfermait, par exemple, une dérivée première par rapport au temps t, cela signifierait tout simplement que l'opérateur $\hat{L}$ n'est pas celui qu'il nous faut, puisque l'opérateur $\hat{L}$ exprime déjà la dérivée première par rapport à t par l'expression de $\psi(x, t)$. S'il comportait des dérivées d'ordres plus élevés en t, l'expression (28.1) représenterait une équation en ψ d'ordre supérieur au premier; or cela impliquerait que pour pouvoir définir l'état du système à tout instant ultérieur on devrait connaître pour $t = 0$ non seulement $\psi(x, 0)$ mais aussi les dérivées de ψ par rapport à t: $\left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)_0$, $\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}\right)_0$, ...[1]); dans ces conditions la fonction d'onde ψ ne saurait définir l'état du système, ce qui contredit notre hypothèse fondamentale (ψ caractérise l'état du système). Si l'opérateur comprenait une intégrale par rapport à t, cela impliquerait que l'évolution ultérieure dépend de la valeur que prend ψ sur tout un intervalle de temps, dépend donc de l'histoire du processus considéré.

---

[1]) Ainsi, par exemple, l'équation de mouvement d'une corde vibrante est du second ordre par rapport au temps. Pour déterminer l'état de la corde à l'instant $t = 0$, on doit connaître non seulement l'élongation de la corde $\alpha(x, t)$ pour $t = 0$, mais aussi les vitesses de ses différents points $\frac{\partial \alpha (x, t)}{\partial t}$ pour $t = 0$.

Nous en arrivons à conclure que $\hat{L}$ ne peut comprendre t qu'en qualité de paramètre.

L'équation (28.1) permet de déterminer la fonction $\psi(x, t)$ connaissant la fonction d'onde initiale $\psi(x, 0)$ et de prédéterminer les probabilités des résultats de différentes mesures qui seraient réalisées à un instant t, à condition toutefois que dans l'intervalle de temps compris entre 0 et t, le système ne subisse aucune autre action, notamment celle d'une mesure intermédiaire.

Le changement de fonction d'onde résultant de mesures (« réduction » de la fonction) n'est pas décrit par quelque équation différentielle que ce soit, mais se déduit directement du résultat même de la mesure (§ 17).

Pour faire un choix correct de l'opérateur $\hat{L}$ il est utile de considérer un mouvement libre avec une valeur déterminée de l'impulsion $\mathbf{p}$. La fonction d'onde décrivant un tel movement est celle d'une onde de De Broglie

$$\psi(x, y, z, t) = Ne^{-\frac{i}{\hbar}(Et - p_x x - p_y y - p_z z)},$$

avec

$$E = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2\mu}.$$

Par substitution directe on s'assure que cette onde satisfait à l'équation

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2\mu} \nabla^2 \psi.$$

Nous pouvons récrire cette équation sous la forme

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H}\psi,$$

en entendant par $\hat{H}$ le hamiltonien du mouvement libre d'une particule

$$\hat{H} = \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2.$$

Il en résulte que pour un mouvement libre l'opérateur de dérive dans le temps est $\hat{L} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H}$.

En mécanique quantique *on généralise ce résultat particulier* en posant que l'opérateur de dérive dans le temps est toujours défini par

$$\hat{L} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H}, \tag{28.2}$$

où $\hat{H}$ est le hamiltonien (opérateur de la fonction de Hamilton), dont la forme pour différents cas a été précisée au § 27.

En appliquant ce postulat à l'équation (28.1) de la fonction d'onde ψ, on écrira maintenant

$$i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi. \tag{28.3}$$

Cette équation est connue sous le nom d'*équation de Schrödinger*. Cette équation est l'une des bases de la mécanique quantique [1]), qui se justifie non pas tant par des considérations théoriques ou par les circonstances historiques qui ont déterminé son apparition, mais bien plutôt par son accord avec l'expérience.

En l'absence de tout champ magnétique, l'équation (28.3) s'explicite conformément à la définition de l'opérateur $\hat{H}$ (cf. (27.2) et (26.2')) sous la forme

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi + U(x, y, z, t)\psi \tag{28.4}$$

(en présence d'un champ magnétique on doit utiliser l'expression (27.9) de $\hat{H}$).

La particularité la plus importante de l'équation de Schrödinger est la présence devant la dérivée $\frac{\partial\psi}{\partial t}$ du facteur i. En physique classique les équations de premier ordre en t n'ont pas de solutions de caractère périodique et décrivent des processus irréversibles, telles la diffusion et la conductibilité thermique [2]). Grâce à la présence du facteur imaginaire devant $\partial\psi/\partial t$ l'équation de Schrödinger, tout en étant de premier ordre en t, peut avoir des solutions de caractère périodique.

Le problème consistant à déterminer $\psi(x, t)$ connaissant $\psi(x, 0)$, qui est en rapport avec l'équation de Schrödinger, n'a de sens pour autant que $\psi(x, 0)$ puisse être rattaché de façon univoque à des conditions physiques bien déterminées.

Ce rattachement n'est cependant pas une opération ordinaire puisque la fonction d'onde est, de par sa nature même, une grandeur non mesurable (rappelons à ce propos que ψ et $\psi' = a\psi$, où a est une constante arbitraire, représentent un seul et même état).

Mais sont mesurables les valeurs de grandeurs mécaniques L, M, N caractérisant une particule (ou un système de particules), ainsi que les probabilités d'apparition de ces valeurs dans un ensemble de particules (ou de systèmes).

Aussi tout ce que l'on peut espérer est que les *mesures des probabilités dans un ensemble* permettent de *calculer la fonction d'onde*, à un facteur constant et non essentiel près. Dans le cas général le problème de calcul de la fonction d'onde d'après les probabilités mesurées est loin d'être simple, puisque les probabilités ne déterminent que $|\psi(x)|^2$ ou plus

---

[1]) Dans bien des cours on s'efforce « d'établir » l'équation de Schrödinger. En fait cette équation ne se laisse déduire de quoi que ce soit et constitue la base d'une nouvelle théorie. C'est pourquoi nous préférons postuler cette équation en nous contentant de considérations qui militent en faveur d'un tel postulat.

[2]) Il est bien évident que le caractère de la solution d'une équation différentielle dépend aussi des conditions aux limites. La juxtaposition dont il est question ne concerne que les cas où ni $U(x, y, z)$ ni les conditions aux limites ne dépendent du temps.

généralement les carrés des modules des amplitudes $|c_n|^2$ du développement de $\psi(x)$ suivant les fonctions propres d'un opérateur quelconque, tandis que la phase de $\psi(x)$ ou c_n reste indéterminée [1]).

Ce n'est que dans certains cas tout à fait exceptionnels que le problème devient simple ou même trivial.

Nous démontrerons au § 29, par exemple, que dans les états où il n'y a pas de flux de particules, la fonction d'onde est réelle. La densité de probabilités est alors égale à $w(x) = |\psi(x)|^2 = \psi^2(x)$ et $\psi(x) = \pm\sqrt{w(x)}$.

Cependant tout le problème de détermination de $\psi(x, 0)$ se trouve simplifié par le fait que dans la grande majorité des cas pratiquement importants nous avons affaire à des ensembles de particules présentant une *collection complète* et déterminée *de variables mécaniques* L, M, N. Connaissant leurs valeurs mesurées à l'instant $t = 0$, on peut calculer à l'aide de l'appareil mathématique de la mécanique quantique la fonction d'onde initiale.

En effet si on a mesuré à l'instant $t = 0$ les valeurs L, M, N de ces différentes grandeurs, nous pouvons affirmer que la *fonction d'onde initiale est la fonction propre commune aux opérateurs* $\hat{L}$, $\hat{M}$, $\hat{N}$ et associée aux valeurs propres L, M, N [2]).

En suivant cette voie tout le problème de calcul de la fonction d'onde se ramène à établir quelles sont les grandeurs constituant un ensemble complet.

Nous démontrons plus loin que ces grandeurs doivent présenter les propriétés suivantes: 1) *elles peuvent être mesurées simultanément*, 2) *leur nombre est égal au nombre de degrés de liberté du système*, 3) *elles sont indépendantes les unes des autres*.

En vue d'une généralisation ultérieure nous poserons que la fonction d'onde dépend de f variables (système à f degrés de liberté).

La fonction qui nous intéresse est une fonction propre et de ce fait appartient à un système complet de fonctions orthogonales dans un espace à f dimensions.

Chacune de ces fonctions est définie par f paramètres α, β, $\gamma, \ldots$ (« numéros » de la fonction).

Dans le cas où une telle fonction $\psi_{\alpha, \beta, \gamma, \ldots}(x, y, z, \ldots)$ est une fonction propre des opérateurs $\hat{L}$, $\hat{M}$, $\hat{N}, \ldots$, les valeurs propres L, M, $N, \ldots$ seront des fonctions des paramètres α, β, $\gamma, \ldots$ Nous écrirons donc

$$\left.\begin{aligned} \hat{L}\psi_{\alpha,\beta,\gamma,\ldots} &= L(\alpha, \beta, \gamma, \ldots)\,\psi_{\alpha,\beta,\gamma,\ldots}, \\ \hat{M}\psi_{\alpha,\beta,\gamma,\ldots} &= M(\alpha, \beta, \gamma, \ldots)\,\psi_{\alpha,\beta,\gamma,\ldots}, \\ \hat{N}\psi_{\alpha,\beta,\gamma,\ldots} &= N(\alpha, \beta, \gamma, \ldots)\,\psi_{\alpha,\beta,\gamma,\ldots}, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right| \tag{28.5}$$

[1]) Cf. Théorie de la diffusion, ch. XIII.

[2]) Si, par exemple, l'état initial est défini par fixation de l'impulsion **p** de la particule (on doit poser alors $L = p_x$, $M = p_y$, $N = p_z$), la fonction $\psi(\mathbf{r}, 0) = \psi_{\mathbf{p}}(x)$ est une onde plane de De Broglie associée à l'impulsion **p**.

Ces équations sont compatibles si

$$[\hat{L}, \hat{M}] = [\hat{L}, \hat{N}] = [\hat{M}, \hat{N}] = \ldots = 0, \tag{28.6}$$

ce qui signifie que les grandeurs $L, M, N, \ldots$ peuvent être mesurées simultanément. Connaissant les valeurs mesurées $L, M, N, \ldots$, pour déterminer les paramètres $\alpha, \beta, \gamma, \ldots$ on aura à résoudre f équations telles que

$$L = L(\alpha, \beta, \gamma, \ldots), \quad M = M(\alpha, \beta, \gamma, \ldots), \quad N = N(\alpha, \beta, \gamma, \ldots), \ldots, \tag{28.7}$$

et aucune de ces équations ne doit découler d'une autre, ce qui revient à dire que les grandeurs $L, M, N, \ldots$ doivent être indépendantes les unes des autres [1]).

§ 29. Conservation du nombre de particules

On arrive à déduire de l'équation de Schrödinger la loi de conservation du nombre de particules exprimée par l'équation de continuité

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0, \tag{29.1}$$

où w est la densité moyenne de particules au point x, y, z et $\mathbf{j}$ est la densité moyenne de flux de particules.

Pour établir cette équation nous partirons de l'équation de Schrödinger (28.4) correspondant au cas simple de forces dérivant d'un potentiel:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi + U\psi. \tag{29.2}$$

La fonction conjuguée complexe s'exprime par

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi^* + U\psi^*. \tag{29.2'}$$

En multipliant l'équation (29.2) par ψ^* et l'équation (29.2′) par ψ, puis soustrayant le deuxième résultat du premier il vient

$$i\hbar \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi^2 \nabla^2 \psi^*).$$

Nous pouvons récrire cette égalité sous la forme

$$\frac{\partial}{\partial t} (\psi \psi^*) = \frac{i\hbar}{2\mu} \operatorname{div} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*), \tag{29.3}$$

---

[1]) Ces paramètres peuvent être aussi bien continus que discrets. Dans le cas le plus simple où on peut réaliser une séparation de variables, ces fonctions sont de la forme $\psi_{\alpha, \beta, \gamma, \ldots} (x, y, z) = u_\alpha (x) v_\beta (y) w_\gamma (z) \ldots$

où $\psi^*\psi$ est la densité de probabilité w:

$$w = \psi^*\psi. \tag{29.4}$$

Si nous désignons par $\mathbf{j}$ le vecteur

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar}{2\mu}(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi), \tag{29.5}$$

l'équation (29.3) s'écrira

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0. \tag{29.6}$$

Il s'ensuit de là que le vecteur $\mathbf{j}$ est le vecteur densité de flux de probabilité. Le sens physique de l'équation (29.6) devient plus perceptible en remarquant que $w = \psi^*\psi$ peut être traité de la même façon qu'une *densité moyenne de particules*. Le vecteur $\mathbf{j}$ acquiert alors la signification d'un *flux moyen de particules traversant par seconde une aire de* 1 cm^2. On peut dès lors considérer l'équation (29.6) comme l'expression de la loi de conservation du nombre de particules. Si on intègre (29.6) dans un volume limité V et qu'on applique le théorème de Gauss, on arrive au résultat particulier suivant

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_V w\,dv = -\int_V \operatorname{div} \mathbf{j}\,dv = -\int_S j_n\,ds, \tag{29.7}$$

la dernière intégrale est étendue à la surface S délimitant le volume V. Etendant l'intégration à tout l'espace ($V \to \infty$) et en remarquant qu'aussi bien les fonctions d'onde ψ que la densité de courant $\mathbf{j}$ tendent vers zéro sur une surface éloignée à l'infini [1]), nous obtenons

$$\frac{d}{dt}\int_\infty w\,dv = \frac{d}{dt}\int_\infty \psi^*\psi\,dv = 0, \tag{29.8}$$

résultat que l'on exprime en disant: *la probabilité totale de trouver une particule quelque part dans l'espace est indépendante du temps.* Il en découle que le nombre de particules est invariable. Mais l'équation (29.8) affirme également que la normation des fonctions d'onde ne varie pas dans le temps, affirmation que nous avons déjà citée au § 10.

Multiplions $\mathbf{j}$ et w par la masse μ de la particule

$$\rho_\mu = \mu w = \mu\,|\,\psi\,|^2, \quad \mathbf{j}_\mu = \frac{i\hbar}{2}(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\,\psi).\nabla \tag{29.9}$$

---

[1]) Dans le cas où les fonctions ψ ne seraient pas intégrables, l'intégrale $\int j_n\,ds$ peut fort bien ne pas s'annuler même sur une surface située à l'infini. Physiquement cela signifierait qu'il existe un flux de particules dirigé vers l'infini ou venant de l'infini.

ρ_μ peut alors être assimilé à une *densité moyenne de matière (de masse)* et $\mathbf{j}_\mu$ à une *densité moyenne du courant de matière (de masse)*. Il s'ensuit de (29.6) que ces grandeurs satisfont à l'équation de continuité

$$\frac{\partial \rho_\mu}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j}_\mu = 0, \tag{29.10}$$

qui signifie que *toute variation de la masse contenue dans un élément de volume infiniment petit ne peut être déterminée que par l'écoulement dans un sens ou dans l'autre de cette masse à travers la surface délimitant l'élément de volume considéré.*

De même, la multiplication de w et de $\mathbf{j}$ par la charge e de la particule fournit la densité moyenne de charge électrique et la densité moyenne de courant électrique:

$$\rho_e = ew = e\,|\,\psi^2\,|, \quad \mathbf{j}_e = \frac{ie\hbar}{2\mu}(\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi), \tag{29.11}$$

qui, elles aussi, satisfont à l'équation de continuité

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j}_e = 0. \tag{29.12}$$

Les équations (29.10) et (29.12) expriment la loi de conservation de la masse et de la charge électrique en mécanique quantique.

Si nous représentons la fonction d'onde par l'expression

$$\psi = ue^{i\Theta}, \tag{29.13}$$

où u est l'amplitude réelle et Θ la phase réelle, et si nous portons (29.13) dans (29.5) on obtient

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{\mu} u^2 \nabla \Theta. \tag{29.5'}$$

Puisque u^2 est la densité de w, la quantité $\frac{\hbar}{\mu} \nabla\Theta$ peut être interprétée comme une *vitesse moyenne* au point x, y, z:

$$\mathbf{v} = \frac{\hbar}{\mu} \nabla \Theta, \tag{29.14}$$

la quantité $\frac{\hbar}{\mu}\Theta$, elle, représente alors le *potentiel de vitesse.*

La formule (29.5') montre avec évidence que la densité de courant $\mathbf{j}$ n'est différente de zéro que lorsque l'état considéré est décrit par une fonction ψ complexe.

En présence d'un champ magnétique $\mathcal{H}$, décrit par le potentiel vecteur A ($\mathcal{H}$ = rot A), la formule exprimant la densité de courant $\mathbf{j}$ doit être modifiée en conséquence [1]). En présence d'un champ magnétique

[1]) La modification de la formule est déterminée par ce qu'en présence d'un champ magnétique les opérateurs $\hat{P}_x$, $\hat{P}_y$, $\hat{P}_z$ se présentent comme des opérateurs de l'impulsion généralisée, et non de l'impulsion usuelle (produit de la masse par la vitesse). On retrouve la même situation en mécanique classique (cf. annexe VI, formule (10')).

la formule (29.5) doit être remplacée par l'expression suivante de la densité de courant

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar}{2\mu}[\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi] - \frac{e}{\mu c}\mathbf{A}\,\psi^*\psi. \qquad (29.5'')$$

Pour arriver à cette expression on doit porter dans l'équation de Schrödinger (28.3) le hamiltonien (27.9) caractérisant le mouvement d'une particule dans un champ électromagnétique arbitraire. Après cette substitution l'équation de Schrödinger se présente sous la forme suivante

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi + \frac{ie\hbar}{\mu c}\mathbf{A}\nabla\psi + \frac{ie\hbar}{2\mu c}\operatorname{div}\mathbf{A}\psi + \frac{e^2}{2\mu c^2}\mathbf{A}^2\psi + eV\psi + U\psi, \qquad (29.15)$$

pour la fonction conjuguée on trouve

$$-i\hbar\frac{\partial\psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi^* - \frac{ie\hbar}{\mu c}\mathbf{A}\nabla\psi^* - \frac{ie\hbar}{2\mu c}\operatorname{div}\mathbf{A}\psi^* + \frac{e^2}{2\mu c^2}\mathbf{A}^2\psi^* + eV\psi^* + U\psi^*. \qquad (29.16)$$

Multiplions une nouvelle fois la première équation par ψ^* et la seconde par ψ, puis faisons la différence des résultats obtenus. On obtient alors

$$i\hbar\frac{\partial(\psi^*\psi)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\operatorname{div}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) + \frac{i\hbar e}{\mu c}\{\operatorname{div}\mathbf{A}(\psi^*\psi) + \mathbf{A}(\psi^*\nabla\psi^* + \psi\nabla\psi^*)\}.$$

L'expression entre accolades peut être transformée comme suit

$$\operatorname{div}\mathbf{A}\psi^*\psi + \mathbf{A}(\psi^*\nabla\psi + \psi\nabla\psi^*) = \operatorname{div}\mathbf{A}\psi^*\psi + \mathbf{A}\nabla(\psi^*\psi) = \operatorname{div}(\mathbf{A}\psi^*\psi).$$

En portant ce dernier résultat dans l'expression précédente et en divisant les deux membres par $i\hbar$, on trouve

$$\frac{\partial(\psi^*\psi)}{\partial t} + \operatorname{div}\left\{\frac{ih}{2\mu}[\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi] - \frac{e}{\mu c}\mathbf{A}\psi^*\psi\right\} = 0. \qquad (29.17)$$

C'est là l'équation de continuité en présence d'un champ magnétique défini par son potentiel vecteur **A**. L'expression figurant entre accolades doit représenter la densité de courant **j**, puisqu'elle est identique à (29.5'').

La légitimité de l'équation de continuité est intimement liée à ce que le hamiltonien $\hat{H}$ est autoconjugué. Nous avons implicitement fait usage de cette propriété pour établir les formules (29.5) et (29.17). Nous examinerons en détail cet aspect du problème dans l'annexe VIII, où nous montrerons qu'en imposant que l'opérateur $\hat{H}$ soit autoconjugué on impose

aussitôt des conditions au comportement de la fonction d'onde en certains points particuliers (§ 20), assurant ainsi la validité de l'équation de continuité dans tout l'espace.

§ 30. Etats stationnaires

En l'absence de champs extérieurs variables le hamiltonien $\hat{H}$ est indépendant du temps et se confond alors avec l'opérateur de l'énergie totale $\hat{H}(x)$. L'équation de Schrödinger correspondante

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H}(x)\, \psi(x, t) \tag{30.1}$$

a des solutions importantes que l'on obtient par le procédé de séparation des variables x et t:

$$\psi(x, t) = \psi(x) f(t). \tag{30.2}$$

En portant (30.2) dans (30.1) et en désignant par E la constante apparaissant du fait de la séparation des variables, on a

$$i\hbar \frac{\partial f}{\partial t} = Ef, \tag{30.3}$$

$$\hat{H}(x)\, \psi(x) = E\psi(x). \tag{30.4}$$

La solution de la première équation s'obtient immédiatement, c'est

$$f(t) = \text{const}\cdot e^{-i\frac{Et}{\hbar}}. \tag{30.5}$$

En ce qui concerne la seconde équation, on peut constater qu'elle coïncide avec l'équation des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie $\hat{H}$[1]). En désignant ces fonctions par $\psi_n(x)$ et les valeurs propres par E_n (pour être concret nous considérerons un spectre d'énergie discret), la solution définitive (30.2) est de la forme

$$\psi_n(x, t) = \psi_n(x)\, e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}. \tag{30.6}$$

Il en résulte que les *états caractérisés par une valeur déterminée de l'énergie* E_n $(\overline{(\Delta E)^2} = 0)$ *varient avec le temps suivant une loi harmonique, avec une fréquence*

$$\omega_n = \frac{E_n}{\hbar}. \tag{30.7}$$

Le résultat obtenu constitue une extension de la relation de De Broglie $E = \hbar\omega$, initialement appliquée au mouvement libre, à des systèmes arbitraires.

---

[1]) L'équation (30.4) découle de l'équation générale (20.2) en posant dans celle-ci $\hat{L} = \hat{H}$ et $L = E$.

Pour des raisons que nous allons préciser, les états d'énergie bien déterminée qui sont définis par (30.6) sont dits états stationnaires. L'équation (30.4) est appelée équation de Schrödinger pour les états stationnaires. En vertu du caractère linéaire de l'équation (30.1) sa solution générale $\psi(x, t)$ peut être présentée sous forme d'une *superposition d'états stationnaires d'amplitudes arbitraires mais constantes*:

$$\psi(x, t) = \sum' c_n \psi_n(x) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}. \tag{30.8}$$

Les amplitudes c_n se laissent déterminer à l'aide de la fonction initiale $\psi(x, 0)$. En effet, les fonctions ψ_n étant orthogonales, on écrira

$$c_n = \int \psi(x, 0) \psi_n^*(x) dx. \tag{30.9}$$

Calculons maintenant la probabilité de présence de la particule $w_n(x, t)$ et la densité de courant de probabilité $\mathbf{j}_n(x, t)$ pour le n-ième état stationnaire. Selon (29.4) et (29.5) on a

$$w_n(x, t) = |\psi_n(x, t)|^2 = \psi_n^*(x, t)\psi_n(x, t),$$

$$\mathbf{j}_n(x, t) = \frac{i\hbar}{2\mu}\{\psi_n(x, t)\nabla\psi_n^*(x, t) - \psi_n^*(x, t)\nabla\psi_n(x, t)\}.$$

En y portant l'expression (30.6) de $\psi_n(x, t)$, nous obtenons

$$w_n(x, t) = w_n(x, 0), \tag{30.10}$$

$$\mathbf{j}_n(x, t) = \mathbf{j}_n(x, 0), \tag{30.11}$$

ce qui veut dire que *dans les états stationnaires la probabilité de présence d'une particule ainsi que la densité de courant de probabilité sont indépendantes du temps.*

Il résulte de ces mêmes considérations (compte tenu de (29.11)) que dans ces états la densité moyenne ρ_e des charges électriques et la densité moyenne $\mathbf{j}_e$ des courants électriques sont, elles aussi, indépendantes du temps.

Donc, tout système se trouvant dans un état d'énergie déterminée E_n $(\overline{(\Delta E)^2} = 0)$ est un système dans lequel les charges et les courants continus sont répartis statiquement.

Nous rendrons encore plus complète la définition des états stationnaires en remarquant que pour ces états la probabilité $w(L)$ de trouver une valeur quelconque L de toute grandeur mécanique (ne dépendant pas explicitement du temps) est indépendante du temps. D'ailleurs la valeur moyenne $\bar{L}$ est constante. Pour démontrer cette assertion nous utiliserons la formule (22.14)

$$w(L) = |c(L)|^2,$$

où $c(L)$ est l'amplitude dans le développement de $\psi(x, t)$ en fonctions propres $\psi_L(x)$ de l'opérateur $\hat{L}$, représentant la grandeur L. Selon (21.16) nous avons pour l'état stationnaire $\psi_n(x, t)$ défini par (30.6):

$$c(L) = \int \psi_L^*(x)\, \psi_n(x, t)\, dx = e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \int \psi_L^*(x)\, \psi_n(x)\, dx$$

et donc

$$w(L) = |c(L)|^2 = \left| \int \psi_L^*(x)\, \psi_n(x)\, dx \right|^2 = \text{const.} \qquad (30.12)$$

CHAPITRE V

VARIATION DES GRANDEURS MÉCANIQUES DANS LE TEMPS

§ 31. Dérivées des opérateurs par rapport au temps

L'équation de Schrödinger permet d'établir des règles simples permettant de calculer la variation de la valeur moyenne de toute grandeur mécanique pendant un intervalle de temps infiniment court, ce qui revient à dire que ces règles permettent de calculer la dérivée par rapport au temps $d/dt\,\bar{L}$ de la valeur moyenne $\bar{L}$ d'une grandeur L.

Explicitons la signification physique de ces dérivées. Supposons que nous soit donné à un instant t un microsystème défini par la fonction d'onde $\psi(x, t)$. Procédons à une série de mesures de la grandeur L dans cet état du système. Nous obtiendrons une série de résultats individuels L', L'', L''', ... La valeur moyenne $\bar{L}(t)$ d'un grand nombre de mesures se laisse calculer par la formule

$$\bar{L}(t) = \int \psi^*(x, t)\,\hat{L}\psi(x, t)\,dx. \tag{31.1}$$

Nous procéderons à une autre série de mesures à un instant $t' = t + \Delta t$, peu différent de t, et nous obtiendrons une nouvelle série de résultats. Le fait d'avoir obtenu deux séries de résultats de relevés effectués l'un à l'instant t et l'autre à l'instant $t + \Delta t$ doit être interprété comme suit. Nous avons affaire à un ensemble comprenant un grand nombre N d'exemplaires de microsystèmes indépendants, se trouvant tous dans un état $\psi(x, t)$. Nous subdivisons N en deux grands groupes N' et N''. A l'instant t nos mesures portent sur le premier groupe de particules N' et nous en déduisons une valeur moyenne $\bar{L}(t)$; l'état de ces microsystèmes doit être modifié par ces mesures et ne peut donc plus être défini par la fonction $\psi(x, t)$. Puis nous effectuons à l'instant $t + \Delta t$ notre deuxième série de mesures sur le second groupe de particules N'', qui n'a pas été affecté par la première série de mesures. Cette deuxième série de mesures fournit une nouvelle valeur moyenne $\bar{L}(t + \Delta t)$ qui, en règle générale, diffère de la première, puisque pendant l'intervalle de temps Δt, l'état initial défini par $\psi(x, t)$ subit des changements, de sorte que les mêmes résultats L', L'', L''', ... seront obtenus avec des probabilités différentes. Il peut même arriver que la grandeur L dépende elle-même explicitement du temps, ce qui entraîne que les valeurs possibles L', L'', L''', ... évolueront

avec le temps. Désignons le résultat moyen des mesures effectuées à l'instant $t + \Delta t$ par $\bar{L}(t + \Delta t)$ et écrivons

$$\frac{d}{dt}(\bar{L}) = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\bar{L}(t+\Delta t) - \bar{L}(t)}{\Delta t}. \tag{31.2}$$

Calculons cette dérivée. En différentiant (31.1) par rapport au temps, il vient

$$\frac{d\bar{L}}{dt} = \int \psi^* \frac{\partial \hat{L}}{\partial t} \psi \, dx + \int \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \hat{L} \psi \, dx + \int \psi^* \hat{L} \frac{\partial \psi}{\partial t} dx. \tag{31.3}$$

On voit bien que le premier terme représente la valeur moyenne de $\frac{\partial L}{\partial t}$ qui est nulle à moins que L soit une fonction explicite du temps. Nous pouvons simplifier les deux autres termes en usant de l'équation de Schrödinger (28.3). On tire notamment de (28.3)

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi, \quad \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar} \hat{H}^* \psi^*.$$

Portant ces expressions dans (31.3) on obtient

$$\frac{\partial \bar{L}}{\partial t} = \overline{\frac{\partial L}{\partial t}} - \frac{1}{i\hbar} \int (\hat{H}^* \psi^*)(\hat{L}\psi) \, dx + \frac{1}{i\hbar} \int \psi^* (\hat{L}\hat{H}\psi) dx.$$

Profitant de ce que $\hat{H}$ est un opérateur autoconjugué, nous pouvons transformer la première intégrale: nous posons $\psi^* = u_1^*$, $\hat{L}\psi = u_2$, et en appliquant l'égalité (18.7) on a

$$\int (\hat{H}^* \psi^*)(\hat{L}\psi) \, dx = \int u_2 \hat{H}^* u_1^* \, dx = \int u_1^* \hat{H} u_2 dx = \int \psi^* (\hat{H}\hat{L}\psi) \, dx.$$

En portant ce résultat dans l'expression de $\frac{d\bar{L}}{dt}$ ci-dessus, on trouve

$$\frac{d\bar{L}}{dt} = \overline{\frac{\partial L}{\partial t}} + \frac{1}{i\hbar} \int \psi^* (\hat{L}\hat{H} - \hat{H}\hat{L}) \psi \, dx. \tag{31.4}$$

Introduisons la notation

$$[\hat{H}, \hat{L}] = \frac{1}{i\hbar} (\hat{L}\hat{H} - \hat{H}\hat{L}). \tag{31.5}$$

Nous appellerons l'opérateur $\frac{1}{i\hbar}(\hat{L}\hat{H} - \hat{H}\hat{L})$ **crochet quantique de Poisson**[1]. L'utilisation de cette nouvelle notation permet de récrire (31.4) sous la forme

$$\frac{d\bar{L}}{dt} = \overline{\frac{\partial L}{\partial t}} + \overline{[\hat{H}, \hat{L}]}. \tag{31.6}$$

---

[1]) On a emprunté ce terme à la mécanique classique. Voir annexe VI, formule (4).

Cette formule montre que la dérivée par rapport au temps de la valeur moyenne $\bar{L}$ est la valeur moyenne d'une certaine grandeur représentée par l'opérateur

$$\frac{\partial \hat{L}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{L}].$$

On doit donc considérer cet opérateur comme l'opérateur $\frac{d\hat{L}}{dt}$ de la dérivée par rapport au temps $\frac{dL}{dt}$ de la grandeur L, représentée, elle, par l'opérateur $\hat{L}$:

$$\frac{d\hat{L}}{dt} = \frac{\partial \hat{L}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{L}]. \tag{31.7}$$

Cette définition de l'opérateur représentant une dérivée par rapport au temps $\frac{d\hat{L}}{dt}$ entraîne la relation suivante

$$\frac{d}{dt}(\bar{L}) = \overline{\frac{dL}{dt}} = \int \psi^* \frac{d\hat{L}}{dt} \psi \, dx, \tag{31.8}$$

qui signifie que la *dérivée de la moyenne par rapport au temps est égale à la moyenne de la dérivée par rapport au temps.*

Si la grandeur L ne dépend pas explicitement du temps, les formules (31.6) et (31.7) se simplifient:

$$\overline{\frac{dL}{dt}} = \overline{[\hat{H}, \hat{L}]}, \tag{31.9}$$

$$\frac{d\hat{L}}{dt} = [\hat{H}, \hat{L}]. \tag{31.10}$$

Pour conclure nous attirons l'attention du lecteur sur le fait que lors du calcul de l'opérateur d'une dérivée par rapport au temps d'un produit ou d'une somme d'opérateurs on peut traiter le crochet quantique de Poisson comme une dérivée usuelle (tout en respectant l'ordre des facteurs). On constate aisément que si $\hat{L} = \hat{A} + \hat{B}$, on doit avoir

$$\frac{d\hat{L}}{dt} = [\hat{H}, \hat{A} + \hat{B}] = [\hat{H}, \hat{A}] + [\hat{H}, \hat{B}] = \frac{d\hat{A}}{dt} + \frac{d\hat{B}}{dt}, \tag{31.11}$$

et si $\hat{L} = \hat{A}\hat{B}$, on aura

$$\frac{d\hat{L}}{dt} = [\hat{H}, \hat{A}\hat{B}] = [\hat{H}, \hat{A}]\,\hat{B} + \hat{A}\,[\hat{H}, \hat{B}] = \frac{d\hat{A}}{dt}\,\hat{B} + \hat{A}\,\frac{d\hat{B}}{dt}. \tag{31.12}$$

§ 32. Equations de mouvement en mécanique quantique et théorèmes d'Ehrenfest

Cherchons maintenant les lois de variation dans le temps des impulsions et des coordonnées de position. Comme ces grandeurs ne dépendent pas du temps de façon explicite, les opérateurs de leurs dérivées par rap-

port au temps s'expriment conformément à (31.10) par les crochets quantiques de Poisson, donc par les opérateurs de ces grandeurs et le hamiltonien $\hat{H}$ caractérisant le système mécanique considéré.

Désignons par $\hat{X}$, $\hat{Y}$, $\hat{Z}$ les opérateurs des coordonnées cartésiennes de position x, y, z et par $\hat{P}_x$, $\hat{P}_y$, $\hat{P}_z$ les opérateurs des impulsions correspondantes p_x, p_y, p_z [1]). Le hamiltonien $\hat{H}$ sera fonction de ces opérateurs et, dans le cas général, du temps t:

$$\hat{H} = \hat{H}(\hat{P}_x, \hat{P}_y, \hat{P}_z, \hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z}, t). \tag{32.1}$$

Désignons d'autre part par $\frac{d\hat{X}}{dt}$, $\frac{d\hat{Y}}{dt}$, $\frac{d\hat{Z}}{dt}$ les opérateurs des dérivées des coordonnées de position par rapport au temps, ou ce qui revient au même, les opérateurs des projections de la vitesse sur les axes de coordonnées; on désignera par $\frac{d\hat{P}_x}{dt}$, $\frac{d\hat{P}_y}{dt}$, $\frac{d\hat{P}_z}{dt}$ les opérateurs des dérivées par rapport au temps des projections des impulsions.

En remplaçant dans (31.10) $\hat{L}$ par les opérateurs $\hat{X}$, $\hat{Y}$, $\hat{Z}$, $\hat{P}_x$, $\hat{P}_y$, $\hat{P}_z$ on obtient les équations d'opérateurs recherchées:

$$\frac{d\hat{X}}{dt} = [\hat{H}, \hat{X}], \quad \frac{d\hat{Y}}{dt} = [\hat{H}, \hat{Y}], \quad \frac{d\hat{Z}}{dt} = [\hat{H}, \hat{Z}], \tag{32.2}$$

$$\frac{d\hat{P}_x}{dt} = [\hat{H}, \hat{P}_x], \quad \frac{d\hat{P}_y}{dt} = [\hat{H}, \hat{P}_y], \quad \frac{d\hat{P}_z}{dt} = [\hat{H}, \hat{P}_z]. \tag{32.2'}$$

Ces équations opératorielles sont tout à fait similaires aux équations de Hamilton et sont appelées *équations quantiques de Hamilton* [2]).

En mécanique classique le premier groupe d'équations (dérivées des coordonnées de position) établit un lien entre la vitesse et l'impulsion, tandis que le second groupe d'équations (dérivées des impulsions) exprime les lois de variation dans le temps des impulsions. Les équations quantiques de Hamilton ont la même signification. Pour s'en rendre compte il suffit d'expliciter les crochets de Poisson de (32.2) et (32.2'). Pour raison de simplicité nous n'envisagerons que le cas où il n'y a pas de forces magnétiques. Le hamiltonien s'écrit alors (cf. (27.2)):

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}(\hat{P}_x^2 + \hat{P}_y^2 + \hat{P}_z^2) + U(\hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z}, t). \tag{32.3}$$

---

[1]) Nous limiterons notre analyse à l'étude du mouvement dans un système de coordonnées cartésiennes. On se rapportera à l'annexe VII pour le cas d'un système de coordonnées curvilignes.

[2]) Cf. annexe VI, équation (5).

En considérant que la fonction d'onde dépend des coordonnées de position de la particule x, y, z et du temps t, les opérateurs sont définis par les expressions suivantes:

$$\left.\begin{aligned} &\hat{X} = x, \quad \hat{Y} = y, \quad \hat{Z} = z, \\ &\hat{P}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{P}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{P}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}. \end{aligned}\right\} \tag{32.4}$$

Calculons l'opérateur $d\hat{X}/dt$. Nous écrivons

$$[\hat{H}, \hat{X}] = \frac{1}{i\hbar}(\hat{X}\hat{H} - \hat{H}\hat{X}) = \frac{1}{2\mu i\hbar}(\hat{X}\hat{P}_x^2 - \hat{P}_x^2\hat{X}), \tag{32.5}$$

puisque $\hat{X}$ commute avec $\hat{P}_y$, $\hat{P}_z$, $U(x, y, z, t)$. L'application de la règle de commutation des opérateurs $\hat{X}$ et $\hat{P}_x$ (cf. (24.2)) nous donne

$$\begin{aligned} \hat{P}_x^2\hat{X} = \hat{P}_x(\hat{P}_x\hat{X}) = \hat{P}_x(\hat{X}\hat{P}_x - i\hbar) = (\hat{P}_x\hat{X})\hat{P}_x - i\hbar\hat{P}_x = \\ = (\hat{X}\hat{P}_x - i\hbar)\hat{P}_x - i\hbar\hat{P}_x = \hat{X}\hat{P}_x^2 - 2i\hbar\hat{P}_x. \end{aligned} \tag{32.6}$$

Portant cette expression dans (32.5) nous obtenons

$$[\hat{H}, \hat{X}] = \frac{1}{\mu}\hat{P}_x. \tag{32.7}$$

Il est clair que pour y, z on obtiendra un résultat analogue; on écrira donc

$$\frac{d\hat{X}}{dt} = \frac{\hat{P}_x}{\mu}, \quad \frac{d\hat{Y}}{dt} = \frac{\hat{P}_y}{\mu}, \quad \frac{d\hat{Z}}{dt} = \frac{\hat{P}_z}{\mu}, \tag{32.8}$$

ce qui veut dire que *l'opérateur de vitesse est égal au quotient de l'opérateur d'impulsion par la masse* μ *de la particule*. On constate donc que le lien entre les opérateurs de vitesse et d'impulsion est le même qu'entre les grandeurs correspondantes de la mécanique classique.

Calculons maintenant l'opérateur $d\hat{P}_x/dt$. On tire de (32.2′) et de (24.4)

$$[\hat{H}, \hat{P}_x] = \frac{1}{i\hbar}(\hat{P}_x U - U\hat{P}_x) = -\frac{\partial U}{\partial x}, \tag{32.9}$$

c'est-à-dire

$$\frac{d\hat{P}_x}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x}, \quad \frac{d\hat{P}_y}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial y}, \quad \frac{d\hat{P}_z}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial z}. \tag{32.10}$$

$-\frac{\partial U}{\partial x}, -\frac{\partial U}{\partial y}, -\frac{\partial U}{\partial z}$ sont tout simplement les **opérateurs des projections de la force**[1]. On peut donc transcrire (32.10) sous la forme

$$\frac{d\hat{P}_x}{dt} = \hat{F}_x, \quad \frac{d\hat{P}_y}{dt} = \hat{F}_y, \quad \frac{d\hat{P}_z}{dt} = \hat{F}_z, \tag{32.11}$$

[1]) Ces opérateurs sont des fonctions des coordonnées.

ce qui s'énonce: l'opérateur de la dérivée par rapport au temps de l'impulsion est égal à l'opérateur de force. Cela permet de considérer (32.10) comme l'équation opératorielle exprimant la loi de Newton.

Si nous calculons les valeurs moyennes des grandeurs dx/dt, dp_x/dt, etc., dans un état quelconque ψ, les équations (32.8) et (32.10) jointes à (31.8) nous donnent

$$\frac{\overline{dx}}{dt} = \frac{d}{dt}(\bar{x}) = \frac{1}{\mu}\bar{p}_x, \tag{32.12}$$

$$\frac{\overline{dp_x}}{dt} = \frac{d}{dt}(\bar{p}_x) = -\frac{\overline{\partial U}}{\partial x} = \bar{F}_x \tag{32.13}$$

et ainsi de suite. Autrement dit la dérivée par rapport au temps de la coordonnée moyenne $\bar{x}$ est égale au quotient de l'impulsion moyenne par la masse de la particule, et la dérivée par rapport au temps de l'impulsion moyenne $\bar{p}_x$ est égale à la force moyenne $\bar{F}_x$.

Une fois explicitées, les égalités (32.12) et (32.13) deviennent

$$\frac{d}{dt}\int \psi^* x\psi\, dx = \frac{1}{\mu}\int \psi^* \hat{P}_x \psi\, dx, \tag{32.12'}$$

$$\frac{d}{dt}\int \psi^* \hat{P}_x \psi\, dx = -\int \psi^* \frac{\partial U}{\partial x} \psi\, dx. \tag{32.13'}$$

Sous cette forme ces égalités portent le nom de théorèmes d'Ehrenfest. En différentiant (32.12) par rapport au temps et en éliminant $\frac{d}{dt}(\bar{p}_x)$ des équations (32.12) et (32.13) on obtient l'équation quantique de Newton

$$\mu\frac{\partial^2 \bar{x}}{\partial t^2} = -\frac{\overline{\partial U}}{\partial x} = \bar{F}_x. \tag{32.14}$$

§ 33. Intégrales de mouvement

En mécanique quantique on a les mêmes intégrales de mouvement qu'en mécanique classique. Une grandeur L sera une intégrale de mouvement si on a identiquement

$$\frac{d\hat{L}}{dt} = \frac{\partial \hat{L}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{L}] \equiv 0. \tag{33.1}$$

Le cas où la grandeur L ne dépend pas explicitement du temps est particulièrement intéressant, puisqu'alors on a

$$\frac{d\hat{L}}{dt} = [\hat{H}, \hat{L}] \equiv 0, \tag{33.2}$$

ce qui veut dire que pour les intégrales de mouvement (ne dépendant pas du temps de façon explicite) le crochet quantique de Poisson est égal à zéro.

Comme $[\hat{H}, \hat{L}]$ est défini par le commutateur de l'opérateur $\hat{L}$ et de l'opérateur de Hamilton, toute grandeur L ne dépendant pas explicitement du temps sera intégrale de mouvement à condition que son opérateur commute avec l'opérateur de Hamilton.

Il découle des formules (33.1) et (33.2) que la valeur moyenne des intégrales de mouvement est indépendante du temps

$$\frac{d}{dt}(\bar{L}) = 0. \tag{33.3}$$

Démontrons maintenant que la probabilité $w(L_n, t)$ de trouver à un instant t une certaine valeur de l'intégrale de mouvement, L_n par exemple, est, elle aussi, indépendante du temps [1]).

Puisque les opérateurs $\hat{L}$ et $\hat{H}$ commutent, ils ont des fonctions propres communes $\psi_n(x)$:

$$\hat{L}\psi_n = L_n\psi_n, \tag{33.4}$$

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n. \tag{33.4'}$$

Développons un état arbitrairement choisi $\psi(x, t)$ suivant les fonctions propres ψ_n. Ces fonctions étant des fonctions d'états stationnaires, on écrira (cf. (30.8)):

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n \psi_n(x) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}, \tag{33.5}$$

ou bien

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n(t) \psi_n(x), \tag{33.6}$$

avec

$$c_n(t) = c_n e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} = c_n(0) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}. \tag{33.7}$$

Puisque le développement (33.6) est le développement de $\psi(x, t)$ suivant les fonctions propres de l'opérateur $\hat{L}$, on a

$$w(L_n, t) = |c_n(t)|^2 = |c_n(0)|^2 = \text{const.} \tag{33.8}$$

La forme des intégrales de mouvement dépend de l'espèce du champ de force dans lequel se meut la particule. Pour un *mouvement libre*, la fonction de force $U(x, y, z, t) = 0$ et le hamiltonien est égal à

$$\hat{H} = \hat{T} = \frac{1}{2\mu}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2). \tag{33.9}$$

---

[1]) Il s'agit toujours d'intégrale de mouvement ne dépendant pas explicitement du temps.

De même qu'en mécanique classique l'*intégrale de mouvement*, c.-à-d. la grandeur conservative, *est* dans ce cas l'*impulsion*; on a en effet

$$[\hat{H}, \hat{P}_x] = [\hat{H}, \hat{P}_y] = [\hat{H}, \hat{P}_z] = 0, \tag{33.10}$$

c.-à-d.

$$\frac{d\hat{P}_x}{dt} = 0, \quad \frac{d\hat{P}_y}{dt} = 0, \quad \frac{d\hat{P}_z}{dt} = 0. \tag{33.11}$$

Dans le champ d'une force centrale s'applique *la loi des surfaces*, selon laquelle *le moment cinétique est intégrale de mouvement*. En effet dans le champ d'une force centrale l'énergie potentielle U est fonction de la distance au centre de force: $U = U(r)$. Par suite le hamiltonien $\hat{H}$ peut s'écrire dans ce cas sous la forme (cf. (26.6)):

$$\hat{H} = \hat{T}_r + \frac{\hat{\mathfrak{M}}^2}{2\mu r^2} + U(r). \tag{33.12}$$

Les opérateurs du carré du moment cinétique $\hat{\mathfrak{M}}^2$ et de ses projections $\hat{M}_x$, $\hat{M}_y$, $\hat{M}_z$ ne dépendent, selon (25.8), que des angles θ et φ et ne peuvent donc agir sur des fonctions de r. En outre, l'opérateur $\hat{\mathfrak{M}}^2$, figurant dans (33.12) commute avec $\hat{M}_x$, $\hat{M}_y$, $\hat{M}_z$ (cf. (25.6)). Par conséquent les quatre opérateurs en cause commutent avec $\hat{H}$ (33.12), de sorte que

$$[\hat{H}, \hat{\mathfrak{M}}^2] = 0, \quad \frac{d\hat{\mathfrak{M}}^2}{dt} = 0, \tag{33.13}$$

$$[\hat{H}, \hat{M}_x] = [\hat{H}, \hat{M}_y] = [\hat{H}, \hat{M}_z] = 0, \quad \frac{d\hat{M}_x}{dt} = \frac{d\hat{M}_y}{dt} = \frac{d\hat{M}_z}{dt} = 0. \tag{33.14}$$

Nous avons démontré ainsi que dans le champ d'une force centrale le moment cinétique est intégrale de mouvement.

Appliquons l'égalité (33.1) au hamiltonien. En posant $\hat{L} = \hat{H}$, il vient

$$\frac{d\hat{H}}{dt} = \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{H}] = \frac{\partial \hat{H}}{\partial t}. \tag{33.15}$$

Dans le cas où le hamiltonien n'est pas une fonction explicite du temps, on aura

$$\frac{d\hat{H}}{dt} = 0. \tag{33.16}$$

Or comme dans ce cas le hamiltonien se confond avec l'opérateur de l'énergie totale, (33.16) signifie que *dans un champ de forces invariables dans le temps, l'énergie totale est intégrale de mouvement*. Cela revient à dire que (33.16) exprime en mécanique quantique la *loi de conservation de l'énergie*.

Compte tenu des propriétés des intégrales de mouvement qui viennent d'être décrites, l'équation (33.16) signifie que ni la valeur moyenne de l'énergie $\bar{E}$, ni les probabilités de trouver les différentes valeurs possibles de l'énergie $E = E_n$ ne dépendent du temps [1]).

---

[1]) En ce qui concerne la loi de conservation de l'énergie en mécanique quantique, voir § 113.

CHAPITRE VI

RAPPORTS DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE AVEC LA MÉCANIQUE CLASSIQUE ET L'OPTIQUE

§ 34. Transition des équations quantiques aux équations de Newton

Les théorèmes d'Ehrenfest que nous avons démontrés au § 32 affirment que pour tout état ψ, la valeur moyenne des grandeurs mécaniques est donnée par l'équation quantique de Newton [1])

$$\mu \frac{d^2}{dt^2}(\bar{x}) = -\frac{\overline{\partial U}}{\partial x}. \tag{34.1}$$

Supposons que ψ ne diffère sensiblement de zéro que dans une très petite région de l'espace Δx. Nous désignerons cet état sous le nom de p a q u e t d'o n d e s.

Si la valeur moyenne de x variait conformément à la loi classique de Newton et si la forme du paquet d'ondes restait invariable, nous pourrions assimiler le mouvement $|\psi|^2$ de ce paquet au mouvement d'un point matériel régi par la mécanique de Newton. D'une façon générale la mécanique quantique n'admet pas de mouvement de ce type, précisément parce que les paquets d'ondes s'étalent et, deuxièmement, pour que le mouvement du centre de masse $\bar{x}$ du paquet coïncide avec le mouvement d'un point matériel dans un champ de force $U(x)$, il faut que soit respectée l'égalité

$$\frac{\overline{\partial U}}{\partial x} = \frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}}. \tag{34.2}$$

En général cette égalité n'est pas respectée. Examinons néanmoins, de façon plus détaillée, les conditions requises pour que le mouvement du paquet d'ondes coïncide approximativement avec le mouvement d'un point matériel. La valeur moyenne $\bar{x}$ de la coordonnée de position x, qui est la position du centre de masse du paquet, est donnée par

$$\bar{x} = \int \psi^* x \psi \, dx. \tag{34.3}$$

---

[1]) Nous nous limiterons ici au cas unidimensionnel puisque la généralisation des résultats au cas tridimensionnel ne présente aucune difficulté.

La valeur moyenne de la force est

$$-\frac{\overline{\partial U}}{\partial x} = -\int \psi^* \frac{\partial U}{\partial x} \psi \, dx. \tag{34.4}$$

Posons $\bar{x} = x + \xi$; on aura alors

$$-\frac{\overline{\partial U}}{\partial x} = -\int \psi^* (\bar{x} + \xi) \frac{\partial U(\bar{x} + \xi)}{\partial \bar{x}} \psi (\bar{x} + \xi) \, d\xi. \tag{34.4'}$$

Supposons que dans la région où $|\psi|^2$ est sensiblement différent de zéro, $U(x)$ ne varie que lentement en fonction de la variable x. On peut alors développer $\frac{\partial U(\bar{x} + \xi)}{\partial \bar{x}}$ en série suivant les puissances de ξ. En effectuant ce développement en série, on obtient

$$-\frac{\overline{\partial U}}{\partial x} = -\frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}} \int \psi^* \psi \, d\xi - \frac{1}{1!} \frac{\partial^2 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^2} \int \psi^* \xi \psi \, d\xi - \\ - \frac{1}{2!} \frac{\partial^3 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^3} \int \psi^* \xi^2 \psi \, d\xi - \dots \tag{34.5}$$

Mais comme nous avons

$$\int \psi^* \psi \, d\xi = \int \psi^* \psi \, dx = 1,$$

$$\int \psi^* \xi \psi \, d\xi = \int \psi^* (x - \bar{x}) \psi \, dx = 0,$$

$$\int \psi^* \xi^2 \psi \, d\xi = \int \psi^* (x - \bar{x})^2 \psi \, dx = \overline{(\Delta x)^2},$$

on doit avoir

$$-\frac{\overline{\partial U}}{\partial x} = -\frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}} - \frac{1}{2} \frac{\partial^3 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^3} \overline{(\Delta x)^2} - \dots \tag{34.6}$$

D'autre part on tire de l'équation (34.1)

$$\mu \frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} = -\frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}} - \frac{1}{2} \frac{\partial^3 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^3} \overline{(\Delta x)^2} - \dots \tag{34.7}$$

Si le champ de force varie lentement dans l'espace, on peut toujours choisir une épaisseur du paquet d'ondes $\overline{(\Delta x)^2}$ qui soit suffisamment petite pour que l'on puisse négliger dans cette dernière équation tous les termes sauf le premier. Nous arrivons alors à l'équation de Newton pour le mouvement du centre de masse ($\bar{x}$) du paquet d'ondes:

$$\mu \frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} = -\frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}}. \tag{34.7'}$$

Cette équation sera valable pour l'intervalle de temps t, pour lequel les termes négligés dans l'équation (34.7) seront petits, c.-à-d. qu'elle sera valable tant que

$$\left| \frac{\partial U(\bar{x})}{\partial \bar{x}} \right| \gg \frac{1}{2} \left| \frac{\partial^3 U(\bar{x})}{\partial \bar{x}^3} \right| \overline{(\Delta x)^2}. \tag{34.8}$$

La quantité $\overline{(\Delta x)^2}$ déterminant les dimensions du paquet d'ondes dépend du temps et en général augmente avec lui, ce qui correspond à un étalement du paquet (voir ci-dessous). Par suite, même si l'inégalité (34.8) se trouve satisfaite à l'instant initial, elle cesse de l'être à partir d'un certain instant t. Mais même si l'inégalité (34.8) reste satisfaite, cela ne signifiera nullement que l'état des particules coïncide avec le comportement classique [1]).

En effet si le paquet d'ondes est très étroit ($\overline{(\Delta x)^2}$ petit), l'énergie potentielle moyenne de la particule est, selon la mécanique quantique, pratiquement égale à l'énergie potentielle d'un point matériel situé au centre du paquet d'ondes:

$$\bar{U} = \int \psi^* U \psi \, dx \approx U(\bar{x}). \tag{34.9}$$

On ne peut pas en dire autant de l'énergie cinétique T. Effectivement

$$\bar{T} = \frac{\overline{p^2}}{2\mu} = \frac{1}{2\mu} \overline{(p - \bar{p} + \bar{p})^2} = \frac{\overline{(\Delta p)^2}}{2\mu} + \frac{\bar{p}^2}{2\mu}. \tag{34.10}$$

En vertu de la relation de Heisenberg

$$\overline{(\Delta p)^2} \geqslant \frac{\hbar^2}{4\,\overline{(\Delta x)^2}},$$

et par conséquent le premier terme quantique du second membre de (34.10) peut être beaucoup plus grand que l'énergie classique d'une particule se déplaçant avec une impulsion $\bar{p}$.

On ne peut négliger dans (34.10) le terme quantique que si

$$\frac{\bar{p}^2}{2\mu} \gg \frac{\overline{(\Delta p)^2}}{2\mu} \quad \text{ou} \quad \bar{p}^2 \gg \frac{\hbar^2}{4\,\overline{(\Delta x)^2}}. \tag{34.11}$$

On peut donc considérer que le mouvement d'une particule obéit aux lois classiques pendant une durée t, à condition que pendant cette durée les inégalités (34.8) et (34.11) soient satisfaites simultanément.

---

[1]) Il résulte de (34.7) que pour toute fonction $U(x)$ de la forme $U = a + bx + cx^2$ le mouvement du centre de masse du paquet d'ondes coïncide exactement avec le mouvement classique d'un point matériel se déplaçant dans le champ $U(x)$. C'est le cas de: a) mouvements libres de toute action extérieure, b) mouvements dans un champ homogène, c) mouvements d'un oscillateur harmonique et plusieurs autres mouvements (par exemple, le mouvement dans un champ magnétique homogène obéit aux mêmes lois que celles d'un oscillateur).

Les circonstances favorisant la satisfaction simultanée de ces deux inégalités sont: 1) une grande énergie cinétique $\bar{T}$ de la particule, 2) un champ $U(x)$ variant lentement en fonction des coordonnées x.

Nous aboutissons ainsi au résultat suivant: *la transition des équations de mouvement quantiques aux équations de Newton se manifeste lorsqu'on passe à de grandes énergies cinétiques des particules et à des champs dont l'intensité varie lentement.*

Examinons maintenant le processus d'étalement progressif du paquet d'ondes dans le cas du mouvement libre d'une particule. L'écart quadratique moyen $\overline{(\Delta x)^2}$ est la valeur moyenne de la quantité

$$(\Delta x)^2 = x^2 - \bar{x}^2,$$

$\bar{x}$ étant la coordonnée du centre du paquet. Selon (34.7)

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \bar{v}, \quad \bar{x} = \bar{v}t + \bar{x}_0, \tag{34.12}$$

ce qui signifie que le centre du paquet se déplace à une vitesse uniforme $\bar{v}$. Les dérivées par rapport au temps de $(\Delta x)^2$ se laissent calculer par application de la formule générale (31.7). En y posant $L = (\Delta x)^2$, on trouve

$$\frac{d(\Delta x)^2}{dt} = \frac{\partial(\Delta x)^2}{\partial t} + [\hat{H}, (\Delta x)^2] = -\frac{d\bar{x}^2}{dt} + [\hat{H}, x^2],$$

et comme pour un mouvement libre l'opérateur $\hat{H} = \frac{1}{2\mu}\hat{P}^2$, on a [1]:

$$[\hat{H}, x^2] = \frac{1}{2\mu}[\hat{P}^2, x^2] = \frac{1}{2\mu i\hbar}(x^2\hat{P}^2 - \hat{P}^2x^2) = \frac{x\hat{P} + \hat{P}x}{\mu}.$$

De sorte que l'opérateur $\frac{d(\Delta x)^2}{dt}$ est égal à:

$$\frac{d(\Delta x)^2}{dt} = \frac{x\hat{P} + \hat{P}x}{\mu} - \frac{d\bar{x}^2}{dt} = \frac{x\hat{P} + \hat{P}x}{\mu} - 2\bar{v}\bar{x}. \tag{34.13}$$

Calculons maintenant la dérivée seconde

$$\frac{d^2(\Delta x)^2}{dt^2} = \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{d(\Delta x)^2}{dt}\right) + \left[\hat{H}, \frac{d(\Delta x)^2}{dt}\right] = -\frac{d^2\bar{x}^2}{dt^2} + \left[\hat{H}, \frac{x\hat{P} + \hat{P}x}{\mu}\right],$$

$$\left[\hat{H}, \frac{x\hat{P} + \hat{P}x}{\mu}\right] = \frac{1}{2i\hbar\mu^2}\{(x\hat{P} + \hat{P}x)\hat{P}^2 - \hat{P}^2(x\hat{P} + \hat{P}x)\} = \frac{2\hat{P}^2}{\mu^2},$$

ce qui donne

$$\frac{d^2(\Delta x)^2}{dt^2} = \frac{2\hat{P}^2}{\mu^2} - \frac{d^2\bar{x}^2}{dt^2} = \frac{2\hat{P}^2}{\mu^2} - 2\bar{v}^2. \tag{34.14}$$

Etant donné que $\hat{P}^2$ commute avec $\hat{H}$, toutes les dérivées d'ordre supérieur de $(\Delta x)^2$ sont nulles. Le développement de $(\Delta x)^2$ en série de Taylor suivant les puissances de t se présente sous la forme

$$(\Delta x)_t^2 = (\Delta x)_0^2 + \left(\frac{x\hat{P} + \hat{P}x}{\mu} - 2\bar{v}\bar{x}\right)t + \frac{1}{2!}\left(\frac{2\hat{P}^2}{\mu^2} - 2\bar{v}^2\right)t^2. \tag{34.15}$$

[1]) Dans tous les calculs ultérieurs on utilisera la formule $\hat{P}x = x\hat{P} - i\hbar$.

Passant des opérateurs aux valeurs moyennes on obtient

$$\overline{(\Delta x)_t^2} = \overline{(\Delta x)_0^2} + \left(\frac{\overline{xp + px}}{\mu} - 2\,\bar{v}\,\bar{x}\right)t + \left(\frac{\overline{p^2}}{\mu^2} - \bar{v}^2\right)t^2. \qquad (34.16)$$

Puisque $\overline{(\Delta x)_t^2}$ est une quantité essentiellement positive, il s'ensuit de (34.16) que $\overline{(\Delta x)_t^2}$ croît indéfiniment avec t (en passant parfois par un minimum), ce qui veut dire que le paquet d'ondes s'étale de plus en plus. Dans de nombreux cas (selon la forme de $\psi(x, 0)$), le terme en t disparaît, et l'équation (34.16) prend une forme particulièrement simple:

$$\overline{(\Delta x)_t^2} = \overline{(\Delta x)_0^2} + \overline{(\Delta v)^2}\, t^2, \qquad (34.17)$$

où $\overline{(\Delta v)^2}$ est l'écart quadratique moyen de la vitesse

$$\overline{(\Delta v)^2} = \frac{\overline{p^2}}{\mu^2} - \bar{v}^2 = \overline{v^2} - \bar{v}^2.$$

L'étalement d'un tel paquet d'ondes coïncide avec la dispersion d'un groupement de particules en mécanique classique, lorsque leurs positions et leurs vitesses initiales sont réparties autour de leurs valeurs moyennes avec des écarts quadratiques moyens $\overline{(\Delta x)_0^2}$ et $\overline{(\Delta v)^2}$. En mécanique classique on peut cependant prendre un groupement de particules pour lequel $\overline{(\Delta x)_0^2}$ et $\overline{(\Delta v)^2}$ sont nuls. C'est irréalisable en mécanique quantique en vertu du principe d'incertitude. La fig. 20 illustre les considérations relatives au mouvement et à l'étalement du paquet d'ondes.

En qualité d'application de la théorie du mouvement d'un paquet d'ondes, que nous venons d'exposer, déterminons les conditions pour lesquelles on pourrait utiliser les méthodes de la mécanique classique pour le calcul de la diffusion d'une particule

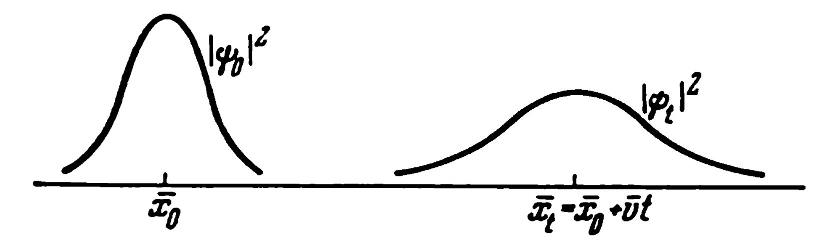


Fig. 20. Mouvement et étalement d'un paquet d'ondes en l'absence de forces extérieures

par le champ d'un atome. Désignons par a le rayon de la sphère d'interaction de l'atome et de la particule passant à proximité. Il est évident que l'on ne pourrait parler de la trajectoire de la particule à l'intérieur de l'atome que si les dimensions Δx du paquet d'ondes étaient beaucoup plus petites que a (fig. 21).

Conformément à (34.10) et à (34.11) on peut en conclure que l'énergie cinétique $\bar{T}$ de la particule doit être telle que $\bar{T} = \frac{\overline{p^2}}{2\mu} \gg \frac{\hbar^2}{8\mu\overline{(\Delta x)^2}} \gg \frac{\hbar^2}{8\mu a^2}$ (puisque $\Delta x \ll a$).

Si cette condition se trouve satisfaite, l'étalement du paquet d'ondes durant sa traversée de l'atome ne saurait être notable, cette durée étant de l'ordre: $t = \frac{a}{\bar{v}} = \frac{a\cdot\mu}{\bar{p}}$. Il s'ensuit en effet de (34.17) que l'élargissement du paquet vaut $\Delta x' \approx \Delta v\cdot t = \frac{\Delta p}{\mu}\frac{a\cdot\mu}{\bar{p}} = \frac{\Delta p}{\bar{p}}a$; et comme, la condition (34.11) étant satisfaite, $\Delta p \ll \bar{p}$, on a $\Delta x' \ll a$.

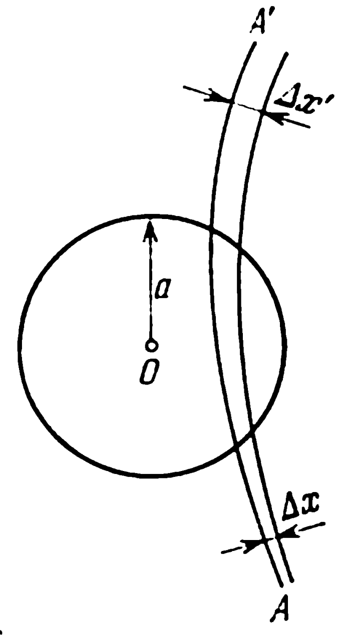


Fig. 21. Diffusion d'une particule dans le champ d'un atome.

O centre de l'atome, *a* rayon d'action des forces, *AA'* trajectoire d'un paquet qui s'étale de la largeur initiale Δx à la largeur $\Delta x'$

Le rayon d'action des forces atomiques est de l'ordre de grandeur du rayon de l'atome $a \approx 10^{-8}$ cm. Pour une particule α d'une énergie $T = 1$ MeV $= 1{,}6 \times 10^{-6}$ erg, $\bar{p}_\alpha = \sqrt{2\mu_\alpha T} = 4{,}6\cdot 10^{-15}$ (la masse de la particule α $\mu_\alpha = 6{,}7\cdot 10^{-24}$ g). On a d'autre part $\hbar/a = 1\cdot 10^{-19}$. Ceci montre que l'équation (34.11) se trouve satisfaite pour les particules α. Par conséquent la diffusion d'une particule α peut être traitée par les méthodes de la mécanique classique (c'est ce qui a été fait par Rutherford dans sa célèbre théorie de diffusion de particules α). Si cependant la particule α passe à proximité immédiate du noyau atomique, on doit tenir compte des forces nucléaires dont le rayon d'action n'est que de $a \approx 10^{-13}$ cm; $\hbar/a = 1\cdot 10^{-1}$ et l'équation (34.11) n'est donc plus satisfaite. On ne peut donc étudier la diffusion de particules α par les forces nucléaires par les procédés de la mécanique clas sique.

Pour les électrons ($\mu_e = 9\cdot 10^{-28}$ g) ayant, par exemple, une énergie $T = 100$ eV, on a $\bar{p}_e = 5{,}4\cdot 10^{-19}$, ce qui fait que $\bar{p}_e$ étant comparable à $\hbar/a$, on ne peut utiliser ici la mécanique classique.

§ 35. Passage de l'équation temporelle de Schrödinger à l'équation classique de Hamilton-Jacobi

Dans le paragraphe précédent nous avons établi les rapports existant entre les équations de mouvement quantiques et les équations de Newton et par cela même les liens entre la mécanique classique et la mécanique quantique. On peut établir la nature de ces liens d'une autre façon encore, en démontrant notamment que l'équation classique de Hamilton-Jacobi représente un cas limite de l'équation temporelle de Schrödinger. Avant de passer à la démonstration il y a lieu de rappeler d'abord l'équation de Hamilton-Jacobi. Pour simplifier l'exposé nous considérerons le mouvement d'une seule particule de masse μ dans un champ $U(x, y, z, t)$ dérivant d'un potentiel. L'équation de Hamilton-Jacobi exprime la fonction de moindre action $S_0(x, y, z, t)$ qui se caractérise par la propriété suivante

$$p_x = -\frac{\partial S_0}{\partial x},\quad p_y = -\frac{\partial S_0}{\partial y},\quad p_z = -\frac{\partial S_0}{\partial z},\qquad (35.1)$$

p_x, p_y, p_z étant les projections de l'impulsion de la particule sur les axes de coordonnées. L'équation de Hamilton-Jacobi s'écrit pour le cas considéré sous la forme

$$\frac{\partial S_0}{\partial t} = \frac{1}{2\mu}\left[\left(\frac{\partial S_0}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial S_0}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S_0}{\partial z}\right)^2\right] + U(x, y, z, t). \quad (35.2)$$

Comme la fonction de Hamilton $H(p_x, p_y, p_z, x, y, z, t)$ est égale à:

$$H(p_x, p_y, p_z, x, y, z, t) = \frac{1}{2\mu}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U(x, y, z, t), \quad (35.3)$$

il s'ensuit de (35.1) et de (35.2) que l'équation de Hamilton-Jacobi peut s'écrire

$$\frac{\partial S_0}{\partial t} = H\left(-\frac{\partial S_0}{\partial x}, -\frac{\partial S_0}{\partial y}, -\frac{\partial S_0}{\partial z}, x, y, z, t\right). \quad (35.4)$$

Si la fonction de Hamilton ne dépend pas explicitement du temps, elle est égale à l'énergie E de la particule. Dans ce cas on tire de (35.4)

$$\frac{\partial S_0}{\partial t} = E, \quad S_0 = Et - s_0(x, y, z). \quad (35.5)$$

Les égalités (35.1) indiquent que les trajectoires sont des lignes orthogonales aux surfaces de $S_0 = \text{const}$. Si H n'est pas une fonction explicite du temps, la forme de ces surfaces ne varie pas dans le temps.

La fig. 22 représente les traces de ces surfaces et les trajectoires possibles d'une particule.

Une particule se trouvant à l'instant $t = 0$ au point a se déplacera au cours des moments ultérieurs le long d'une trajectoire ab. Considérons une multitude de particules ayant des coordonnées initiales x_0, y_0, z_0 différentes. Supposons que l'on trouve dans l'élément de volume ΔV, $\Delta N = \rho \Delta V$ particules, ρ étant la densité de particules. A un instant t toutes ces particules se seront déplacées dans une autre région de l'espace, mais leur nombre restera évidemment le même. Si on observe le déplacement de l'élément de volume ΔV lié à ces particules, leur nombre dans cet élément de volume ne doit pas varier. En désignant par $\frac{D}{Dt}$ la dérivée locale on écrira

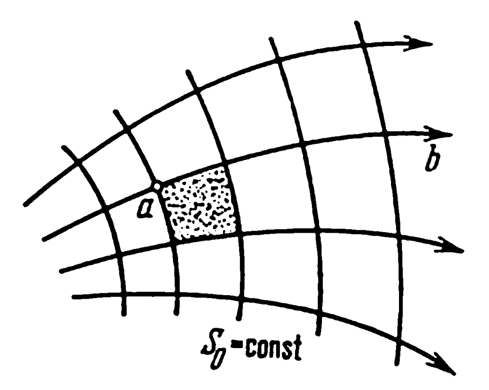


Fig. 22. Trajectoires et surfaces de valeurs constantes de la fonction d'action

$$\frac{D\Delta N}{Dt} = \nabla V \frac{D\rho}{Dt} + \rho \frac{D\Delta V}{Dt} = 0.$$

On sait que les dérivées locales de ρ et de ΔV sont égales respectivement à

$$\frac{D\rho}{Dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \rho \mathbf{v}, \quad \frac{D\Delta V}{Dt} = \text{div}\, \mathbf{v}\Delta V,$$

où $\mathbf{v}$ est la vitesse de déplacement des particules. En combinant ces expressions avec l'égalité précédente nous obtenons l'équation de continuité

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}\,(\rho\,\mathbf{v}) = 0. \tag{35.6}$$

En vertu de la relation (35.1)

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{\mu} = -\frac{1}{\mu}\nabla S_0. \tag{35.7}$$

Aussi peut-on mettre (35.6) sous la forme

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - \frac{1}{\mu}\,\text{div}\,(\rho\nabla S_0) = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{\mu}\,(\nabla\,\rho\nabla S_0 + \rho\nabla^2 S_0). \tag{35.8}$$

Ceci montre que notre groupement de particules se déplace à la manière d'un liquide, en ce sens que le volume qu'il occupe n'a pas tendance à s'étaler, mais seulement à se déformer.

On peut interpréter l'équation (35.8) d'une autre façon. En divisant le nombre ΔN de particules contenues dans le volume ΔV par le nombre total N de particules, on peut considérer que $\Delta N/N$ représente la probabilité de présence d'une particule dans le volume ΔV, et ρ la densité de probabilité de présence d'une particule.

Passons maintenant à la mécanique quantique. Nous allons montrer que l'équation temporelle de Schrödinger

$$i\hbar\frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi, \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(x, y, z, t) \tag{35.9}$$

conduit à peu près aux mêmes résultats que l'équation de Hamilton-Jacobi. Pour ce faire nous commencerons par présenter la fonction d'onde ψ sous la forme

$$\psi = e^{-\frac{iS}{\hbar}}, \tag{35.10}$$

où S est la fonction que l'on cherche à déterminer. En remarquant que

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = -\frac{i}{\hbar}\frac{\partial S}{\partial x}\psi, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{1}{\hbar^2}\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2\psi - \frac{i}{\hbar}\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\psi,$$

et en portant (35.10) dans (35.9), on obtient une équation pour la fonction S:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{2\mu}\left[\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2\right] + \\ + U(x, , y, z, t) + \frac{i\hbar}{2\mu}\nabla^2 S. \tag{35.11}$$

Développons la fonction S en série suivant les puissances de $i\hbar$:

$$S = S_0 + (i\hbar)\,S_1 + (i\hbar)^2\,S_2 + \ldots \tag{35.12}$$

Portant (35.12) dans (35.11) et en égalant les coefficients des termes de mêmes puissances de h, nous obtenons les équations suivantes

$$-\frac{\partial S_0}{\partial t} = \frac{1}{2\mu}\left[\left(\frac{\partial S_0}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial S_0}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S_0}{\partial z}\right)^2\right] + U(x, y, z, t), \quad (35.13)$$

$$-\frac{\partial S_1}{\partial t} = \frac{1}{2\mu}\left[2\frac{\partial S_0}{\partial x}\frac{\partial S_1}{\partial x} + 2\frac{\partial S_0}{\partial y}\frac{\partial S_1}{\partial y} + 2\frac{\partial S_0}{\partial z}\frac{\partial S_1}{\partial z} + \nabla^2 S_0\right] =$$

$$= \frac{1}{2\mu}[2\nabla S_0 \nabla S_1 + \nabla^2 S_0], \quad (35.13')$$

etc.

La première de ces équations coïncide avec l'équation de Hamilton-Jacobi (35.2), tandis que la seconde coïncide, comme il est facile de s'en rendre compte, avec l'équation de continuité (35.8). En effet la probabilité de présence d'une particule dans le voisinage du point x, y, z est

$$\rho = |\psi|^2 = e^{2S_1 + \cdots}. \quad (35.14)$$

Il en découle que

$$\nabla\rho = 2\nabla S_1 e^{2S_1 + \cdots}, \quad \frac{\partial\rho}{\partial t} = 2\frac{\partial S_1}{\partial t}e^{2S_1 + \cdots}.$$

En multipliant les deux membres de (35.13') par $2e^{2S_1}$, on arrive à l'équation de continuité (35.8).

Il nous reste à préciser le domaine d'application de la solution approchée de l'équation de Schrödinger que nous venons d'obtenir. En passant de (35.11) à (35.13) nous avons rejeté le terme $\frac{ih}{2\mu}\nabla^2 S$; on ne peut le faire que si

$$\frac{1}{2\mu}(\nabla S_0)^2 \gg \left|\frac{ih}{2\mu}\nabla^2 S_0\right|. \quad (35.15)$$

En utilisant (35.1) cette inégalité peut s'écrire

$$\frac{p^2}{2\mu} \gg \frac{\hbar}{2\mu}|\operatorname{div}\mathbf{p}|. \quad (35.16)$$

Cette dernière inégalité signifie que l'énergie cinétique doit être grande et les variations de l'impulsion $|\operatorname{div}\mathbf{p}|$ faibles. Si on effectue une seule mesure on trouvera

$$p^2 \gg \hbar\left|\frac{dp}{dx}\right|. \quad (35.16')$$

En introduisant la longueur d'onde de De Broglie $\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p}$, on trouve

$$\left|\frac{d\lambda}{dx}\right| \ll 2\pi, \quad (35.17)$$

ce qui veut dire que la *longueur d'onde doit varier lentement en fonction des coordonnées.*

§ 36. Rapports entre la mécanique quantique et l'optique

Historiquement l'une des origines de la mécanique quantique réside dans les corrélations qu'avait établies Hamilton entre l'optique géométrique et la mécanique. Ces analogies qui avaient sombré dans l'oubli ont été réintroduites dans la physique moderne par De Broglie, et elles ont contribué au démarrage de la mécanique quantique (ondulatoire). Il a été souvent dit que Schrödinger avait bâti une mécanique similaire à l'optique ondulatoire.

Les analogies aident souvent à la solution des problèmes physiques, mais n'en restent pas moins que des analogies. L'équation définitive de Schrödinger ne coïncide avec aucune des équations de propagation d'ondes antérieurement connues. Les équations connues étaient toujours des équations du second ordre par rapport au temps, alors que celle de Schrödinger est du premier ordre; mais il y a d'autres différences encore.

Il est cependant instructif de comparer l'équation de Schrödinger aux équations de l'optique ondulatoire. Supposons que nous ayons un milieu homogène, dans lequel des ondes se propagent à une vitesse v. L'équation caractérisant le déplacement f lors de la propagation de ces ondes sera

$$\nabla^2 f - \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = 0. \tag{36.1}$$

Pour une onde de fréquence ω, on peut poser

$$f = ue^{-i\omega t}, \tag{36.2}$$

et on tire alors de (36.1)

$$\nabla^2 u + k^2 u = 0, \quad k^2 = \frac{\omega^2}{v^2} \tag{36.3}$$

($k = 2\pi/\lambda$ est le nombre d'onde, λ la longueur d'onde). En toute rigueur l'équation (36.3) n'est valable que pour un milieu homogène [1]). Cependant cette équation décrit correctement les phénomènes de diffraction et d'interférence même dans le cas où la vitesse v est fonction des coordonnées. De ce fait on peut admettre qu'elle représente l'équation d'onde même pour un milieu non homogène. Dans ce dernier cas k^2 sera fonction des coordonnées, mais même dans ce cas nous continuerons d'appeler, tout conventionnellement d'ailleurs, k nombre d'onde et $\lambda = 2\pi/k$ longueur d'onde.

Introduisons l'indice de réfraction $n(x, y, z)$:

$$n(x, y, z) = \frac{k}{k_0} = \frac{\lambda_0}{\lambda}, \tag{36.4}$$

[1]) L'équation de propagation des ondes dans un milieu non homogène (par exemple, la propagation d'ondes électromagnétiques dans un milieu de permittivité variable) est plus compliquée que (36.3).

où λ_0 désigne la longueur d'onde dans le vide. L'équation (36.3) peut alors s'écrire sous la forme

$$\nabla^2 u + k_0^2 n^2 u = 0. \tag{36.5}$$

Si les défauts d'homogénéité du milieu sont tels que l'indice de réfraction n ne varie que peu sur l'étendue d'une longueur d'onde, on peut déduire de l'équation d'onde (36.5) l'équation fondamentale de l'optique géométrique (si cette condition n'est pas respectée les défauts d'homogénéité donneront lieu à une diffraction des ondes).

Posons

$$u = a e^{ik_0\Theta}, \tag{36.6}$$

où a est l'amplitude et $k_0\Theta$ la phase de l'onde. Si la longueur d'onde est petite, k_0 sera grand. Développons a et Θ suivant les puissances inverses de k_0:

$$a = a_0 + \frac{1}{k_0} a_1 + \frac{1}{k_0^2} a_2 + \ldots, \tag{36.7}$$

$$\Theta = \Theta_0 + \frac{1}{k_0} \Theta_1 + \frac{1}{k_0^2} \Theta_2 + \ldots \tag{36.8}$$

Substituant (36.7) et (36.8) dans (36.6), et (36.6) dans (36.5) et groupant les termes de mêmes puissances en k_0, nous pouvons récrire l'équation (36.5) sous la forme

$$-k_0^2 a_0 (\nabla\Theta_0)^2 + k_0^2 n^2 a_0 + O(k_0) = 0, \tag{36.9}$$

où $O(k_0)$ représente des termes de l'ordre de grandeur de k_0 ou plus petits que k_0. En négligeant ces termes on trouve

$$(\nabla \Theta_0)^2 = n^2, \tag{36.10}$$

c'est là l'équation fondamentale de l'optique géométrique, définissant les surfaces de phase constante

$$\Theta_0(x, y, z) = \text{const} \tag{36.11}$$

au moyen de l'indice de réfraction $n(x, y, z)$. Les rayons seront représentés par des lignes orthogonales à ces surfaces. La fonction $\Theta_0(x, y, z)$ est connue sous le nom de « i c o n a l ».

Comparons l'équation (36.9) à l'équation de la fonction d'action S_0 de Hamilton-Jacobi (35.2). En y substituant $S_0 = Et - s_0$, nous pouvons mettre (35.2) sous la forme

$$(\nabla s_0)^2 = 2\mu [E - U(x, y, z)]. \tag{36.12}$$

La comparaison de cette dernière équation avec (36.10) montre que le problème de propagation de radiations de faible longueur d'onde (k_0 grand) dans un milieu non homogène d'indice de réfraction $n(x, y, z)$

peut être mis en correspondance avec le problème du mouvement d'un point matériel dans un champ de forces d'énergie potentielle $U(x, y, z)$: dans ce dernier problème le rôle d'indice de réfraction est assumé par la quantité $\sqrt{2\mu(E-U)}$, et celui de la phase de l'onde par la quantité s_0. Les trajectoires des points matériels sont des lignes normales aux surfaces $s_0(x, y, z) = \text{const.}$ Dans ces conditions ces trajectoires se confondent avec les rayons de lumière se propageant dans un milieu dont l'indice de réfraction est proportionnel à $\sqrt{2\mu(E-U)}$. Ceci montre la similitude entre la mécanique classique du point matériel et l'optique géométrique.

En considérant l'équation (36.3) comme une équation de l'optique ondulatoire, on peut dire que la mécanique quantique (ou ondulatoire) est analogue à l'optique ondulatoire. En effet l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi + U(x, y, z)\, \psi$$

dans laquelle on substitue

$$\psi = u e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \tag{36.13}$$

se ramène à l'équation

$$\nabla^2 u + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E-U)\, u = 0. \tag{36.14}$$

Supposons maintenant que dans une certaine région de l'espace la particule se déplace librement sans être soumise à l'action d'un champ de forces, de sorte que toute son énergie est de l'énergie cinétique. On posera alors $U = 0$. Désignons par k_0 le nombre d'onde dans cette région de l'espace:

$$k_0 = \frac{2\mu}{\hbar^2} E. \tag{36.15}$$

Si on introduit maintenant l'indice de réfraction des ondes relatif à cette région de l'espace

$$n = \frac{k}{k_0} = \sqrt{\frac{E-U}{E}}, \tag{36.16}$$

nous sommes à même d'écrire (36.14) sous une forme identique à celle de (36.5). On trouvera au § 96 quelques exemples simples relatifs aux calculs de réfraction et de réflexion des ondes.

Lorsque nous avons déduit (36.10) de (36.9) nous avons rejeté les termes $O(k_0)$. Si on évalue ces différents termes il nous sera facile de constater que nous avons négligé les termes $k_0 \nabla^2 \Theta_0$ devant les termes $k_0^2 (\nabla \Theta_0)^2$. En nous limitant à une seule dimension (pour simplifier l'écri-

ture) nous pouvons exprimer la condition de validité de notre approximation par l'inégalité

$$k_0^2 \left(\frac{\partial \Theta_0}{\partial x} \right)^2 \gg k_0 \left| \frac{\partial^2 \Theta_0}{\partial x^2} \right|. \tag{36.17}$$

Et comme $k = \frac{2\pi}{\lambda} = k_0 \frac{\partial \Theta_0}{\partial x}$, on a

$$\left| \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right| \ll 2\pi, \tag{36.18}$$

résultat qui coïncide exactement avec la condition (35.17) du passage de l'équation de Schrödinger à l'équation de Hamilton-Jacobi.

Il s'ensuit de (36.16) que l'indice de réfraction n et avec lui la longueur d'onde $\lambda = 2\pi/k$ ne varient notablement que dans la région de l'espace où se manifestent des variations d'énergie potentielle U, donc à l'intérieur de la sphère d'action des forces de rayon a. Si le rayon d'action $a \gg \lambda$, aussi bien U que n ne varieront que de peu sur la distance d'une longueur d'onde (exclusion faite de cas exceptionnels où l'énergie potentielle varie très brusquement).

Pour des calculs d'estimation on remplacera la condition (36.18) par un critère plus simple

$$\lambda \ll a. \tag{36.19}$$

On ne doit cependant pas traiter (36.19) comme la condition de validité de la mécanique classique pour n'importe quelle microparticule, ayant une énergie suffisamment grande pour que λ soit suffisamment petit.

Lorsque l'énergie des particules augmente, apparaissent différents effets de collision non élastique (ionisation et excitation des atomes, rayonnement de freinage, excitation et fission de noyaux atomiques, etc.) dont le calcul n'est possible que par la mécanique quantique.

Pour conclure ce paragraphe examinons le cas où $E \gg |U|$. Selon (36.16) on a

$$n = 1 - \frac{U}{2E} + \ldots \tag{36.20}$$

Les rayons lumineux ne sont alors que si faiblement réfractés que l'on peut les assimiler à des droites. Si en plus le potentiel est suffisamment lisse pour que soit satisfaite la condition (36.19), cette approximation représente un i c o n a l. Calculons dans cette approximation la variation de la phase η de l'onde le long du rayon lumineux, que nous admettrons, pour fixer les idées, dirigé le long de l'axe OX. Il découle de (36.10) et (36.20) que

$$\frac{\partial \Theta_0}{\partial x} = n = 1 - \frac{U}{2E} + \ldots, \tag{36.21}$$

de sorte que

$$\eta = k_0 \int_{x_1}^{x_2} (n-1)\, dx = -k_0 \int_{x_1}^{x_2} \frac{U}{2E}\, dx. \tag{36.22}$$

Nous aurons à utiliser ce résultat dans la théorie de la diffusion par diffraction des particules.

§ 37. Approximation quasi classique (méthode de Wentzel-Kramers-Brillouin)

Les rapports que nous avons mis en évidence entre la mécanique quantique et la mécanique classique et l'optique (cf. §§ 35, 36) permettent de développer une méthode approchée de résolution de l'équation de Schrödinger, applicable dans les cas où la condition (36.19) se trouve satisfaite, c.-à-d. lorsque la variation de la longueur d'onde est suffisamment petite. En usant d'un langage d'opticien on dira que cette méthode est valable lorsque l'indice de réfraction $n(x)$ du milieu varie lentement dans l'espace.

En posant alors, conformément à (35.10) et (35.12),

$$\psi = e^{-\frac{i}{\hbar}(E \cdot t - s)}, \tag{37.1}$$

avec $s = s_0 + i\hbar s_1 + \ldots$, on obtient

$$\psi = e^{-s_1} e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - s_0)}. \tag{37.1'}$$

Nous envisagerons dans ce qui suit le cas où le potentiel U ne varie que suivant une seule coordonnée $U = U(x)$; dans ce cas s_0 et s_1 seront eux aussi fonctions de la seule coordonnée x.

On aura donc $\nabla s_0 = \left(\frac{ds_0}{dx}, 0, 0\right)$, et il s'ensuit alors de (36.12) que

$$s_0(x) = \int p(x)\, dx, \tag{37.2}$$

où $p(x)$ est l'impulsion de la particule donnée par

$$p(x) = \pm \sqrt{2\mu [E - U(x)]} = \pm |p(x)|. \tag{37.2'}$$

Usant de (35.13') calculons s_1 en posant dans cette formule $\frac{\partial s_1}{\partial t} = 0$. On obtient alors

$$2 \frac{ds_0}{dx} \frac{ds_1}{dx} - \frac{d^2 s_0}{dx^2} = 0 \tag{37.3}$$

et on en tire $s_1 = + \frac{1}{2} \ln p(x) - \ln c$, de sorte que

$$\psi(x) = \frac{c}{\sqrt{p(x)}} e^{\frac{i}{\hbar} \int p(x)\, dx}. \tag{37.4}$$

Dans cette approximation la probabilité de présence d'une particule dans la région x, $x + dx$ est

$$w(x)\, dx = |\psi(x)|^2 dx = \frac{|c|^2 dx}{p(x)}, \tag{37.5}$$

c'est-à-dire qu'elle est inversement proportionnelle à la vitesse $v(x) = p(x)/\mu$, et par conséquent proportionnelle au temps de parcours de la distance dx, en conformité avec la théorie classique. Comme dans (37.2') $p(x)$ peut avoir les signes + et —, la solution générale doit s'écrire sous la forme de la superposition de deux solutions

$$\psi(x) = \frac{c_1}{\sqrt{p(x)}} e^{\frac{i}{\hbar} \int_a^x |p(x)|\, dx} + \frac{c_2}{\sqrt{p(x)}} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_a^x |p(x)|\, dx}. \tag{37.6}$$

Les constantes c_1, c_2 et a doivent être choisies en partant des conditions aux limites de la fonction d'onde $\psi(x)$[1]. Il est clair que deux constantes sur trois sont indépendantes.

On doit examiner tout spécialement le cas de points particuliers, dits p o i n t s d e r e t o u r (turning point) où l'énergie totale E devient égale à l'énergie potentielle $U(x)$. En ces points l'énergie cinétique et l'impulsion de la particule s'annulent: $T = 0$, $p = 0$.

Selon la mécanique classique, en ces points le signe de la vitesse des particules doit changer, et elles doivent donc inverser leur mouvement. C'est de là que vient le terme point de *retour*.

Du point de vue ondulatoire, le mouvement pourrait se poursuivre même dans la région où $E < U(x)$ (on en parlera en détail aux §§ 96, 97). Dans ces conditions la quantité $p(x)$ de (37.2') étant purement imaginaire ne pourra donc avoir la signification d'une impulsion:

$$p(x) = \pm i \sqrt{2\mu\, [U(x) - E]} = \pm i\, |p(x)|. \tag{37.2''}$$

L'une des deux solutions (37.6) croîtra indéfiniment avec x. Comme seules les fonctions d'onde limitées peuvent avoir un sens physique, dans la région où $E < U(x)$ on doit poser égale à zéro la constante c_2 afin d'avoir

$$\psi(x) = \frac{c_1}{\sqrt{|p(x)|}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_a^x |p(x)|\, dx}. \tag{37.6'}$$

[1]) Voir annexe VIII.

Pour pouvoir poursuivre l'étude des points de retour, il est commode que la constante a soit posée égale à x du point de retour où $E = U(a)$ et $p(a) = 0$.

Les équations (37.6) et (37.6′) montrent que nos solutions approchées deviennent infinies précisément en ces points de retour. Il en résulte que pour pouvoir réaliser le raccordement des solutions de part et d'autre d'un point de retour, il nous faut trouver dans le voisinage de ce point une solution plus précise de l'équation de Schrödinger.

On y arrive en admettant qu'à proximité du point $x = a$ le potentiel $U(x)$ puisse être mis sous la forme $U(x) = U(a) + \left(\frac{dU}{dx}\right)_a (x-a) + \ldots$ Puis on résout l'équation de Schrödinger pour ce potentiel linéaire. Nous ne donnerons que les résultats de ce calcul.

Admettons que pour $x > a$ $E < U(x)$ et pour $x < a$ $E > U(x)$; il s'avère alors qu'avec un choix convenable des constantes on aura

$$\psi(x) = \frac{c}{\sqrt{p(x)}} \sin\left[\frac{1}{\hbar}\int_x^a p(x)\,dx + \frac{\pi}{4}\right], \quad x < a, \tag{37.7}$$

$$\psi_1(x) = \frac{c}{2\sqrt{|p(x)|}} e^{-\frac{1}{\hbar}\int_a^x |p(x)|\,dx}, \quad x > a. \tag{37.7'}$$

Dans le cas où $E > U(x)$ dans la région $x > a$, on aura

$$\psi = \frac{c}{\sqrt{p(x)}} \sin\left[\frac{1}{\hbar}\int_a^x p(x)\,dx + \frac{\pi}{4}\right]. \tag{37.7''}$$

Supposons maintenant que la région où peut se déplacer la particule soit limitée et que son mouvement se produise entre deux points de retour $b < x < a$.

On devra remplacer dans (37.7″) la limite a par b. Il va de soi que dans la région $b < x < a$ la solution (37.7) doit coïncider avec la solution

$$\psi(x) = \frac{c}{\sqrt{p(x)}} \sin\left[\frac{1}{\hbar}\int_b^x p(x)\,dx + \frac{\pi}{4}\right]. \tag{37.8}$$

Or une telle coïncidence n'est possible que si

$$\frac{1}{\hbar}\int_b^a p(x)\,dx + \frac{\pi}{2} = (n+1)\pi, \tag{37.9}$$

n étant un nombre entier.

En étendant l'intégration à tout le chemin d'aller et retour entre a et b, nous obtenons

$$\oint p(x)\,dx = \left(n + \frac{1}{2}\right) 2\pi\hbar. \tag{37.10}$$

C'est là la condition de quantification de l'ancienne théorie semi-classique de Bohr. L'apparition dans cette formule du terme $1/2$ n'est pas essentiel, puisque en toute rigueur l'approximation classique n'est valable que pour $n \gg 1$ (condition d'une longueur d'onde petite).

CHAPITRE VII

FONDEMENTS DE LA THÉORIE DES REPRÉSENTATIONS

§ 38. Différentes représentations de l'état de systèmes quantiques

Nous savons que l'un des traits distinctifs de la mécanique quantique est que l'utilisation simultanée de plusieurs propriétés corpusculaires classiques (p_x et x, T et U, M_x et M_y, etc.) est entièrement dénuée de sens, puisque dans la nature il ne peut se réaliser des ensembles dans lesquels ces différentes paires de grandeurs puissent coexister.

Ainsi, par rapport à chaque système quantique tous les appareils de mesure peuvent être classés en plusieurs groupes. Les appareils de mesure de l'un de ces groupes, assurent le tri de particules (ou de systèmes) de l'ensemble considéré selon certains indices, excluant toute possibilité de tri selon d'autres indices caractéristiques d'un autre groupe d'appareils de mesure. Si, par exemple, nous avons affaire à des particules dont les centres de masse ont pour coordonnées x, y, z, nous pouvons définir aussitôt deux groupes d'appareils de mesure; au premier groupe appartiennent les appareils assurant l'analyse de cet ensemble de particules selon les coordonnées et toute fonction de ces coordonnées $F(x, y, z)$ (par exemple, d'après l'énergie potentielle $U(x, y, z)$); au second groupe appartiennent des appareils analysant l'ensemble selon les impulsions p_x, p_y, p_z, ainsi que selon toute fonction de ces impulsions $\Phi(p_x, p_y, p_z)$ (par exemple, selon l'énergie cinétique $T(p_x, p_y, p_z)$). On peut concevoir d'autres groupes d'appareils de mesure.

Jusqu'à présent nous représentions l'état des particules par la fonction d'onde $\psi(x)$ en prenant en qualité de variable la coordonnée x de la particule (pour simplifier l'écriture nous utiliserons dans ce qui suit une seule coordonnée x).

Le tri de particules selon leur coordonnée x s'effectue à l'aide d'un appareil de mesure, excluant toute possibilité de tri selon les p_x (dans ce qui suit nous écrirons à la place de p_x, p tout court). Supposons que nous souhaitons faire le tri de particules non selon leurs coordonnées x, mais selon leurs impulsions. On devra alors mettre en œuvre un appareil capable d'analyser l'ensemble selon les p et non selon les x. Or nous avons adopté une fonction d'onde ψ qui décrit l'ensemble en fonction de x. Il importe de savoir s'il est possible de décrire l'état de l'ensemble en utilisant une fonction d'onde qui serait fonction de l'impulsion p.

Nous dirons que dans le premier cas l'état est rapporté à un appareil analysant l'ensemble selon les coordonnées x des particules (premier « référentiel ») et dans le deuxième cas nous dirons que l'état est rapporté à un appareil analysant l'ensemble selon les impulsions p (deuxième « référentiel »). On dira en bref: l'état est donné dans la représentation en « x » ou l'état est donné dans la représentation en « p » [1]).

Il est très facile de trouver la représentation en « p ». Soit une fonction d'onde $\psi(x, t)$, donnée dans sa représentation en « x ». Développons cette fonction suivant les fonctions propres de l'opérateur d'impulsion $\psi_p(x)$ (ce développement est l'intégrale de Fourier):

$$\psi(x, t) = \int c(p, t)\, \psi_p(x)\, dp, \tag{38.1}$$

$$c(p, t) = \int \psi(x, t)\, \psi_p^*(x)\, dx. \tag{38.2}$$

Si nous connaissons les amplitudes $c(p, t)$ nous connaissons aussitôt $\psi(x, t)$, de sorte qu'une fois que $c(p, t)$ nous est donnée, nous déterminons $\psi(x, t)$. C'est pour cette raison que nous pouvons considérer $c(p, t)$ comme une fonction d'onde dont l'argument est l'impulsion p. Physiquement cette fonction représente le même état de la particule que la fonction $\psi(x, t)$. Nous devons considérer la formule (38.1) comme une transformation de la fonction d'onde de représentation en « p » en une fonction d'onde de représentation en « x », et la formule (38.2) comme assurant la transformation inverse de la représentation en « x » dans la représentation en « p ».

Considérons maintenant la représentation d'un état lorsqu'on prend en qualité de variable l'énergie E de la particule. Pour être concret posons que E a un spectre discret de valeurs: $E_1, E_2, \ldots, E_n, \ldots$ Désignons par $\psi_1(x), \psi_2(x), \ldots, \psi_n(x), \ldots$ les fonctions propres correspondantes. Nous pouvons représenter la fonction d'onde $\psi(x, t)$ sous forme d'une série

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n(t)\, \psi_n(x), \tag{38.3}$$

$$c_n(t) = \int \psi(x, t)\, \psi_n^*(x)\, dx. \tag{38.4}$$

De nouveau, une fois que toutes les amplitudes $c_n(t)$ sont données, on aura déterminé $\psi(x, t)$. Inversement la connaissance de $\psi(x, t)$ assure la détermination de $c_n(t)$. On peut donc considérer l'ensemble de tous les $c_n(t)$ comme une fonction d'onde décrivant le même état que décrit $\psi(x, t)$, mais dans une représentation où on aura pris l'énergie E pour variable indépendante [2]).

[1]) Il serait plus correct de dire représentation en « coordonnée » et représentation en « impulsion ».

[2]) De façon parfaitement analogue à l'écriture $c(p, t)$ à la place de $c_n(t)$ ($n = 1, 2, 3, \ldots$) on pourrait écrire dans le cas considéré $c(E, t)$ ($E = E_1, E_2, \ldots, E_n, \ldots$).

De ce point de vue la formule (38.3) assure la transformation de la fonction d'onde d'une *représentation en* « E » à une représentation en « x ». La formule (38.4) assure la transformation inverse. Il s'ensuit des formules (38.1), (38.2), (38.3) et (38.4) que *la probabilité de trouver une valeur quelconque de la variable indépendante est égale au carré du module de la fonction d'onde donnée dans la représentation correspondante*. Soit donné en effet un certain état $\psi(x, t)$; la probabilité $w(x, t)\,dx$ de trouver une valeur de la coordonnée comprise entre x et $x + dx$ est

$$w(x, t)\,dx = |\psi(x, t)|^2\,dx. \tag{38.5}$$

La probabilité $w(p, t)\,dp$ de trouver une valeur de l'impulsion comprise entre p et $p + dp$ est

$$w(p, t)\,dp = |c(p, t)|^2\,dp. \tag{38.6}$$

La probabilité $w(E_n, t)$ de trouver une énergie égale à E_n est

$$w(E_n, t) = |c_n(t)|^2 = |c(E_n, t)|^2. \tag{38.7}$$

§ 39. Différentes représentations d'opérateurs de grandeurs mécaniques. Matrices

Pour donner une forme achevée à la représentation de différents états ψ en fonction de diverses variables indépendantes, il nous faut trouver un procédé de représentation des opérateurs en fonction de ces mêmes variables. Or, jusqu'à présent, nous n'avons considéré les opérateurs $\hat{L}$ que comme des « fonctions » de x, et avons admis que $\hat{L}$ est de la forme $\hat{L}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, x\right)$. Dans ce cas l'opérateur $\hat{L}$ agit sur des fonctions telles que $\psi(x)$ pour donner une nouvelle fonction $\varphi(x)$ conformément à la formule

$$\varphi(x) = \hat{L}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, x\right)\psi(x). \tag{39.1}$$

On peut donc dire que l'*opérateur* $\hat{L}$ *a été utilisé dans la représentation en* « x ».

Déterminons maintenant la forme de l'opérateur $\hat{L}$ dans la représentation en « E », en supposant que les valeurs E_n de l'énergie forment un spectre discret. Désignons par $\psi_n(x)$ les fonctions propres correspondantes. Les fonctions φ et ψ peuvent alors être exprimées comme suit:

$$\psi(x) = \sum_n c_n\,\psi_n(x), \tag{39.2}$$

$$\varphi(x) = \sum_n b_n\,\psi_n(x). \tag{39.3}$$

Dans la représentation en « E » l'ensemble des c_n détermine ψ, et l'ensemble des b_n détermine φ. L'opérateur $\hat{L}$ agissant sur la fonction ψ donne une nouvelle fonction φ et simultanément traduit les amplitudes c_n en

de nouvelles amplitudes b_n. Si nous arrivons à trouver un opérateur qui serait susceptible d'exprimer directement les b_n en termes des c_n, cet opérateur serait précisément l'opérateur en représentation « E ». Pour arriver à ce résultat substituons ψ et φ donnés par (39.2) et (39.3) dans (39.1). Nous obtenons alors

$$\sum_n b_n \psi_n(x) = \sum_n c_n \hat{L} \psi_n(x). \tag{39.4}$$

En multipliant (39.4) par $\psi_m^*(x)$ et en intégrant le produit obtenu dans tout l'espace des x, nous obtiendrons en vertu de l'orthogonalité des fonctions $\psi_n(x)$

$$b_m = \sum_n L_{mn} c_n, \tag{39.5}$$

où

$$L_{mn} = \int \psi_m^*(x) \hat{L} \psi_n(x)\, dx. \tag{39.6}$$

Si nous connaissons toutes les quantités L_{mn}, la formule (39.5) nous permet de calculer toutes les amplitudes b_n (la fonction φ dans la représentation en « E ») en termes de valeurs connues de c_n (donc en termes de la fonction ψ dans la représentation en « E »). On doit donc considérer la collection de toutes les quantités L_{mn} comme l'*opérateur* $\hat{L}$ *dans la représentation en* « E ».

Cette collection de quantités L_{mn} peut être disposée en forme de tableau carré

$$L = \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} & \dots & L_{1n} & \dots \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} & \dots & L_{2n} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ L_{m1} & L_{m2} & L_{m3} & \dots & L_{mn} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}, \tag{39.7}$$

ayant un nombre infini de lignes et de colonnes. Ces tableaux sont appelés matrices. Les quantités L_{mn} sont appelées éléments de matrice. Chaque élément de matrice est doté de deux indices [1]). Le premier de ces indices indique le numéro de la ligne et le deuxième, le

[1]) On utilise souvent d'autres notations des éléments de matrice qui ont été introduites par Dirac, on écrit alors

$$< m \mid L \mid n > \text{ à la place de } L_{mn}$$

ou d'une manière plus précise encore

$$< E_m \mid L \mid E_n > \text{ à la place de } L_{mn}.$$

Dans cette dernière notation on indique non seulement l'opérateur ($\hat{L}$) auquel se rapporte l'élément de matrice, mais encore la représentation dans laquelle on le prend (E) et enfin les numéros des valeurs propres m et n auxquelles se rapporte l'élément de matrice. Ce genre de notation est particulièrement commode dans les cas de dégénérescence (§ 21) lorsque les fonctions d'ondes sont dotées de plusieurs indices.

numéro de la colonne. Dans une telle matrice l'ordre dans lequel on dispose les lignes et les colonnes n'a aucune importance. Mais dans chaque cas concret on doit naturellement respecter une disposition donnée. Nous adopterons la convention de numéroter les lignes et les colonnes dans l'ordre de croissance des valeurs propres:

$$E_1 \leqslant E_2 \leqslant E_3 \leqslant \ldots \leqslant E_n \leqslant \ldots$$

On arrive tout aussi bien à trouver les représentations d'opérateurs $\hat{L}$ si la variable indépendante présente un spectre continu de valeurs. Examinons à titre d'exemple une représentation en « p ». En procédant de façon parfaitement similaire au calcul de (39.2) et (39.3) on a

$$\psi(x) = \int c(p)\, \psi_p(x)\, dp, \tag{39.2'}$$

$$\varphi(x) = \int b(p)\, \psi_p(x)\, dp, \tag{39.3'}$$

$c(p)$ et $b(p)$ sont des fonctions ψ et φ dans la représentation en « p ». Etablissons un lien entre $c(p)$ et $b(p)$. En portant (39.2') et (39.3') dans (39.1) il vient

$$\int b(p)\, \psi_p(x)\, dp = \int c(p)\, \hat{L}\psi_p(x)\, dp. \tag{39.4'}$$

Multiplions cette équation par $\psi^*p'(x)$ et intégrons par rapport à x; nous trouvons, compte tenu de la propriété d'orthogonalité des fonctions $\psi_p(x)$

$$\int b(p)\, \delta(p'-p)\, dp = \int c(p)\, dp \int \psi^*_{p'} \hat{L}\psi_p\, dx,$$

ou encore

$$b(p') = \int L_{p'p}\, c(p)\, dp, \tag{39.5'}$$

avec

$$L_{p'p} = L(p', p) = \int \psi^*_{p'}(x)\, \hat{L}\psi_p(x)\, dx. \tag{39.6'}$$

Les quantités $L_{p'p}$ caractérisent l'opérateur $\hat{L}$ dans la représentation en « p ». Elles dépendent de deux variables p' et p qui parcourent les mêmes valeurs. Nous appellerons $L_{p'p}$ comme auparavant *élément de matrice de l'opérateur* $\hat{L}$ dans la représentation en « p », et *matrice* toute la collection de valeurs $L_{p'p}$; bien qu'il soit clair qu'on ne peut, dans le cas considéré, présenter les $L_{p'p}$ sous forme de tableau, nous continuerons cependant à appeler p' *numéro de la ligne*, et p *numéro de la colonne*.

Tout ceci montre que dans toute représentation les opérateurs se présentent sous forme de matrices[1]). Dans la représentation en « x » nous

[1]) On peut en effet comprendre par E ou par p n'importe quelle grandeur L ayant un spectre discret ou continu de valeurs. Dans le cas le plus général nous pouvons entendre par E ou par p toute une collection de grandeurs indépendantes L, M, N, ... susceptibles d'être mesurées simultanément.

avons obtenu des opérateurs du type opérateurs différentiels. On peut cependant démontrer (cf. § 40) que dans cette représentation aussi les opérateurs peuvent être ramenés à la forme matricielle.

§ 40. Matrices et opérations sur les matrices

Parmi les divers éléments des matrices nous distinguerons les éléments dits diagonaux. Ce sont les éléments de matrice dont le numéro de la ligne est égal au numéro de la colonne, donc de la forme L_{nn}. Dans le cas d'un spectre continu on appelle éléments diagonaux les éléments de la forme L_{pp}. Dans le cas où la matrice ne comporte que des éléments diagonaux, on l'appelle matrice diagonale. Pour un spectre discret une matrice diagonale s'écrit

$$L = \begin{vmatrix} L_{11} & 0 & 0 & \cdots & 0 & \cdots \\ 0 & L_{22} & 0 & \cdots & 0 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & L_{nn} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix}. \tag{40.1}$$

Un cas particulier important de matrices diagonales est celui de la *matrice unité* δ, formée par des éléments δ_{mn} qui sont égaux à

$$\delta_{mn} = \int \psi_m^* \, \psi_n \, dx = \begin{cases} 0, & m \neq n, \\ 1, & m = n. \end{cases} \tag{40.2}$$

Cette matrice particulière est de la forme

$$I = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \cdots \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix}. \tag{40.2'}$$

Il découle de la définition des éléments de matrice de la *matrice unité* (40.2) que celle-ci *se conserve en tant que matrice unité quelle que soit la représentation utilisée*, étant donné que l'égalité (40.2) reste valable pour tout système de fonctions orthogonales $\psi_n(x)$. On peut toujours mettre les éléments d'une matrice diagonale L sous la forme

$$L_{mn} = L_n \, \delta_{mn}. \tag{40.3}$$

Il arrive souvent qu'en plus d'une matrice L d'éléments L_{mn} on ait à considérer des matrices qui en dérivent. Parmi les matrices dérivées nous distinguerons tout d'abord la matrice complexe conjuguée L^* dont les éléments sont les conjugués complexes des éléments correspondants de la matrice initiale

$$(L^*)_{mn} = L^*_{mn}. \tag{40.4}$$

D'autre part, partant d'une matrice donnée on peut obtenir une matrice transposée $\tilde{L}$. Celle-ci s'obtient par permutation des lignes et des colonnes de la matrice initiale, de sorte que ses éléments sont définis par la formule

$$(\tilde{L})_{mn} = L_{nm}. \tag{40.5}$$

Si l'on prend la matrice complexe conjuguée d'une matrice transposée que l'on écrit $\tilde{L}^*$, nous obtenons une matrice qui est dite conjuguée (ou adjointe) à la matrice initiale et que l'on désigne par L^+. Les éléments de matrice de cette dernière sont définis par la formule

$$(L^+)_{mn} = (\tilde{L}^*)_{mn} = L^*_{nm}. \tag{40.6}$$

Dans le cas où la matrice conjuguée est égale à la matrice initiale

$$L^+ = L \quad \left(\text{c.-à-d. } L_{mn} = L^*_{nm}\right) \tag{40.7}$$

on l'appelle matrice hermitienne ou autoconjuguée. Cette définition correspond parfaitement à celle de l'opérateur hermitien ou autoconjugué donnée dans ce qui précède (18.7). En effet si $\hat{L}$ est un opérateur hermitien, ses éléments de matrice seront

$$L_{mn} = \int \psi^*_m \hat{L} \psi_n \, dx = \int \psi_n \hat{L}^* \psi^*_m \, dx = L^*_{nm}.$$

Examinons maintenant les opérations algébriques sur les matrices. Commençons par l'addition de matrices. Soit un certain opérateur $\hat{C}$ qui est la somme des opérateurs $\hat{A}$ et $\hat{B}$. Nous entendrons par somme des matrices A et B la matrice de l'opérateur $\hat{C}$. On n'éprouve aucune difficulté pour trouver les éléments de cette dernière matrice. Nous avons

$$C_{mn} = \int \psi^*_m \hat{C} \psi_n \, dx = \int \psi^*_m \hat{A} \psi_n \, dx + \int \psi^*_m \hat{B} \psi_n \, dx, \tag{40.8}$$

et par conséquent

$$C_{mn} = A_{mn} + B_{mn}, \tag{40.9}$$

l'élément de matrice d'une somme d'opérateurs est égal à la somme des éléments correspondants de chacun des opérateurs constituant la somme. Pour les applications c'est la règle de multiplication des matrices qui est particulièrement importante. Pour pouvoir énoncer la règle de multiplication commençons par calculer l'élément de matrice de l'opérateur $\hat{C}$ qui est le produit de deux opérateurs $\hat{A}$ et $\hat{B}$. En vertu de la définition d'un élément de matrice, nous avons

$$C_{mn} = \int \psi^*_m \hat{C} \psi_n \, dx = \int \psi^*_m \hat{A} (\hat{B} \psi_n) \, dx. \tag{40.10}$$

La quantité $\hat{B} \psi_n$ est elle-même une certaine fonction et peut être développée en série suivant les fonctions orthogonales $\psi_k(x)$:

$$\hat{B} \psi_n = \sum b_k \psi_k(x),$$

où

$$b_k = \int \psi_k^* \hat{B} \psi_n \, dx = B_{kn}.$$

Substituant ce développement dans (40.10), il vient

$$C_{mn} = \int \psi_m^* \hat{A} \sum_k B_{kn} \psi_k \, dx = \sum_k B_{kn} \int \psi_m^* \hat{A} \psi_k \, dx = \sum_k B_{kn} A_{mk}.$$

Il en résulte que

$$C_{mn} = \sum_k A_{mk} B_{kn}. \tag{40.11}$$

Cette égalité exprime la règle de multiplication des matrices: *pour calculer l'élément de matrice C_{mn} d'une matrice représentant le produit des opérateurs $\hat{A}$ et $\hat{B}$, on doit multiplier les éléments de la m-ième ligne de la matrice A par les éléments de la n-ième colonne de la matrice B et additionner les produits obtenus.* La règle d'addition (40.9) et la règle de multiplication (40.11) permettent de déterminer à partir de matrices connues d'opérateurs $\hat{A}$, $\hat{B}$, ... d'autres matrices représentant diverses fonctions de A, B, ...

En outre la règle de multiplication permet de mettre sous une forme différente la formule (39.5) exprimant le résultat de l'action d'un opérateur $\hat{L}$ sur une fonction d'onde. C'est précisément cette formule qui peut être considérée comme un produit de matrices. Pour le démontrer écrivons la fonction d'onde dans la représentation en « E » sous forme d'une matrice ne comportant qu'une seule colonne

$$\psi = \begin{vmatrix} c_1 & 0 & 0 & \cdots \\ c_2 & 0 & 0 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ c_n & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix}. \tag{40.12}$$

Représentons de la même façon la fonction φ:

$$\varphi = \begin{vmatrix} b_1 & 0 & 0 & \cdots \\ b_2 & 0 & 0 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ b_m & 0 & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix}. \tag{40.13}$$

Nous voyons aussitôt que (39.5) peut s'écrire sous forme d'un produit matriciel

$$\varphi = L\psi, \tag{40.14}$$

où φ est la matrice (40.13), ψ la matrice (40.12) et L la matrice (39.7). En effet, si b_m est l'élément de la m-ième ligne de la première colonne

de (40.13), selon (40.11) on doit pouvoir l'obtenir en multipliant deux à deux les éléments de la m-ième ligne de la matrice (39.7) par les éléments de la première colonne de la matrice ψ (40.12). Le résultat que l'on obtient ainsi donne précisément l'équation (39.5). La fonction d'onde conjuguée $c_1^*, c_2^*, \ldots, c_n^*, \ldots$ peut s'exprimer par la matrice conjuguée à (40.12), qui est une matrice à une seule ligne:

$$\psi^+ = \begin{vmatrix} c_1^* & c_2^* & \cdots & c_n^* & \cdots \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix}. \qquad (40.12')$$

Nous retrouverons l'écriture des fonctions d'onde sous forme de matrices (40.12) dans la théorie du moment magnétique de l'électron.

Notons une autre conséquence encore de la règle de multiplication des matrices. La matrice C^+ conjuguée au produit C de deux matrices A et B doit être présentée sous la forme

$$C^+ = (AB)^+ = B^+A^+. \qquad (40.15)$$

Effectivement, de par la définition des matrices conjuguées, les éléments C_{mn}^+ sont égaux à C_{nm}^*. On tire de (40.11)

$$C_{mn}^+ = C_{nm}^* = \sum_k A_{nk}^* B_{km}^* = \sum_k \tilde{B}_{mk}^* \tilde{A}_{kn}^* = \sum_k (B^+)_{mk} (A^+)_{kn}.$$

En procédant de façon similaire (mais en remplaçant les sommes par les intégrales et le symbole δ_{mn} par $\delta(p'-p)$) nous pouvons établir les formules convenables de matrices continues.

Au lieu de (40.2) on utilisera la matrice unité

$$\delta = \delta(p'-p). \qquad (40.2'')$$

Les éléments de la matrice diagonale s'écrivent sous la forme

$$L_{p'p} = L(p')\,\delta(p'-p). \qquad (40.3')$$

Le caractère autoconjugué de la matrice s'exprime par

$$L_{p'p} = L_{pp'}^*. \qquad (40.7')$$

L'élément de matrice de la somme des matrices A et B est

$$C_{p'p} = A_{p'p} + B_{p'p}, \qquad (40.9')$$

et l'élément de matrice du produit des matrices A et B est

$$C_{p'p} = \int A_{p'p''} B_{p''p}\, dp''. \qquad (40.11')$$

Donnons quelques exemples de matrices continues. Nous considérerons tout d'abord l'opérateur de coordonnée $\hat{x}$ dans sa représentation en « p ». Suivant la définition de l'élément de matrice, nous écrirons

$$x_{p'p} = \int \psi_{p'}^{*}\, x\, \psi_p\, dx = \frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{-i\frac{p'x}{\hbar}}\, x e^{i\frac{px}{\hbar}}\, dx =$$

$$= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p} \frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{-\frac{i(p'-p)x}{\hbar}}\, dx = -i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \delta(p'-p). \qquad (40.16)$$

Appliquons la formule (39.5′) décrivant l'action de l'opérateur $\hat{L}$, donné sous forme matricielle, sur la fonction d'onde:

$$b(p') = \int x_{p'p}\, c(p)\, dp = -i\hbar \int \frac{\partial}{\partial p} \delta(p'-p)\, c(p)\, dp.$$

En intégrant par parties on trouve

$$b(p') = [-i\hbar\delta(p'-p)\, c(p)]_{-\infty}^{+\infty} + i\hbar \int \delta(p'-p) \frac{\partial c(p)}{\partial p}\, dp,$$

ce qui donne

$$b(p) = i\hbar \frac{\partial c(p)}{\partial p}. \qquad (40.17)$$

Ceci montre que l'opérateur $\hat{x}$ dans la représentation en « p » peut être présenté soit sous forme de la matrice (40.16), soit sous forme de l'opérateur de différenciation $i\hbar \frac{\partial}{\partial p}$ (40.17). Nous avons déjà rencontré ce dernier résultat au § 13.

L'opérateur $\hat{x}$ dans sa représentation propre (en « x ») se laisse décrire par la matrice diagonale

$$x_{x'x} = x'\, \delta(x - x'), \qquad (40.18)$$

et l'opérateur d'une fonction $V(x)$ quelconque, par la matrice

$$V_{x'x} = V(x')\, \delta(x - x'). \qquad (40.18')$$

En effet en remplaçant dans la formule (39.5′) le symbole b par φ, c par ψ et p par x, il vient

$$\varphi(x') = \int V_{x'x}\, \psi(x)\, dx = \int V(x')\, \delta(x - x')\, \psi(x)\, dx,$$

ce qui donne

$$\varphi(x) = V(x)\, \psi(x). \qquad (40.19)$$

Cette dernière formule signifie que l'action de la fonction $V(x)$ dans sa représentation en « x » se ramène à la multiplication de $\psi(x)$ par $V(x)$. Nous retrouvons là encore un résultat connu.

L'opérateur $\hat{P}$ peut être similairement donné sous la forme matricielle

$$P_{x'x} = +i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\,\delta(x - x'). \tag{40.20}$$

Nous savons que

$$\varphi(x') = \int P_{x'x}\,\psi(x)\,dx = i\hbar \int \frac{\partial}{\partial x}\,\delta(x - x')\,\psi(x)\,dx.$$

En intégrant par parties nous obtenons

$$\varphi(x) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\,\psi(x), \tag{40.21}$$

ce qui veut dire que la représentation matricielle (40.20) de l'opérateur $\hat{P}$ est équivalente à sa représentation différentielle $\hat{P} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$.

En se basant sur les formules (40.18) et (40.20), tout opérateur donné sous la forme $\hat{L}\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, x\right) = \hat{L}(\hat{P}, \hat{x})$ se laisse représenter sous une forme matricielle telle que

$$\varphi(x') = \int L_{x'x}\,\psi(x)\,dx = \hat{L}\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x'}\cdot x'\right)\psi(x'). \tag{40.22}$$

Pour déterminer les éléments de matrice $L_{x'x}$ il suffit de prendre les opérateurs $\hat{P}$ et $\hat{x}$ figurant dans $\hat{L}(\hat{P}, \hat{x})$ sous la forme des matrices (40.18) et (40.20) et d'effectuer la multiplication et la sommation de ces opérateurs selon les règles (40.9′) et (40.11′) relatives aux matrices continues. Il est facile de démontrer, par exemple, que dans la représentation matricielle en « x » le hamiltonien

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}_x^2}{2\mu} + V(x) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \tag{40.23}$$

aura pour élément de matrice

$$H_{x'x} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2 \delta(x - x')}{\partial x^2} + V(x')\,\delta(x - x'). \tag{40.24}$$

§ 41. Détermination de la valeur moyenne et du spectre de valeurs d'une grandeur définie par un opérateur sous forme matricielle

Il est facile de mettre sous forme matricielle la formule (19.1) définissant la valeur moyenne d'une grandeur représentée dans son état $\psi(x, t)$ par l'opérateur $\hat{L}\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, x\right)$. Soit $\psi_n(x)$ la fonction propre appartenant à la n-ième valeur propre de la grandeur adoptée en qualité de

variable indépendante (l'énergie, par exemple). Mettons $\psi(x, t)$ et $\psi^*(x, t)$ sous forme de séries

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n \psi_n(x, t), \tag{41.1}$$

$$\psi^*(x, t) = \sum_m c_m^* \psi_m^*(x, t), \tag{41.1'}$$

et portons-les dans la formule

$$\bar{L} = \int \psi^*(x, t) \hat{L} \psi(x, t)\, dx.$$

On obtient alors

$$\bar{L} = \sum_n \sum_m c_m^* c_n \int \psi_m^* \hat{L} \psi_n\, dx,$$

soit

$$\bar{L} = \sum_n \sum_m c_m^* L_{mn} c_n. \tag{41.2}$$

C'est précisément l'expression de la valeur moyenne $\bar{L}$ d'une grandeur L dans le cas où l'opérateur $\hat{L}$ qui la représente est donné sous forme matricielle. En considérant la totalité des quantités c_n comme une matrice ψ à colonne unique (40.12) et la totalité des c_m^* comme la matrice conjuguée ψ^+ à ligne unique (40.12'), on peut écrire (41.2), en vertu de la règle de multiplication des matrices, sous la forme

$$\bar{L} = \psi^+ L \psi. \tag{41.3}$$

Suivant (20.2) le spectre de la grandeur (c.-à-d. l'ensemble de valeurs qu'elle peut assumer) et les fonctions propres de l'opérateur $\hat{L}$ qui la représente se définissent à partir de l'équation $\hat{L}\psi_L = L\psi_L$. En substituant dans cette équation l'expression de ψ (41.1), puis multipliant à gauche par ψ_m^* et intégrant le résultat obtenu par rapport à x, il vient

$$\sum_n c_n \int \psi_m^* \hat{L} \psi_n\, dx = L \sum c_n \int \psi_m^* \psi_n\, dx \quad \text{ou} \quad \sum_n L_{mn} c_n = L c_m. \tag{41.4}$$

Le résultat obtenu représente un système infini d'équations algébriques homogènes et linéaires servant à la détermination des amplitudes c_n de fonctions propres et des valeurs propres de l'opérateur L_n.

On se rappellera qu'en algèbre un système d'équations linéaires homogènes ne peut avoir une solution non nulle que si le déterminant formé

par les coefficients des équations est nul. Dans notre cas le déterminant comporte un nombre infini de lignes et de colonnes [1]:

$$\begin{Vmatrix} L_{11}-L & L_{12} & L_{13} & \cdots & L_{1n} & \cdots \\ L_{21} & L_{22}-L & L_{23} & \cdots & L_{2n} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ L_{n1} & L_{n2} & L_{n3} & \cdots & L_{nn}-L & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{Vmatrix} = 0. \tag{41.5}$$

Ce déterminant impose ses propres limitations quant aux valeurs possibles de L. Il représente une équation de degré indéfiniment grand en L (c'est donc une équation transcendante) et doit avoir un nombre infiniment grand de racines: $L = L_1, L_2, \ldots, L_\alpha, \ldots$ On démontre en algèbre que les racines d'une telle équation sont toujours réelles. L'ensemble de valeurs L_α pour lesquelles le système (41.4) est soluble, constituera précisément l'ensemble de valeurs propres de l'opérateur $\hat{L}$. En substituant dans (41.4) une des racines de (41.5), L_α par exemple, nous trouvons la solution répondant à cette racine:

$$L = L_\alpha, \quad c_1 = c_1(L_\alpha), \quad c_2 = c_2(L_\alpha), \ldots, \quad c_n = c_n(L_\alpha), \ldots \tag{41.6}$$

L'ensemble des valeurs $c_1, c_2, \ldots, c_n, \ldots$ que l'on trouve en procédant de cette façon constituera la fonction propre de l'opérateur $\hat{L}$, appartenant à la valeur propre $L = L_\alpha$. Dans la représentation en « x » cette même fonction d'onde s'écrit [2]:

$$\psi_\alpha(x) = \sum_n c_n(L_\alpha)\, \psi_n(x). \tag{41.6'}$$

Dans sa propre représentation toute grandeur s'exprime par une matrice diagonale. Effectivement, si $\psi_n(x)$ est la fonction propre de l'opérateur $\hat{L}$, sa matrice a pour éléments

$$L_{mn} = \int \psi_m^* \hat{L}\, \psi_n\, dx = \int \psi_m^* L_n\, \psi_n\, dx = L_n\, \delta_{mn}, \tag{41.7}$$

où L_n est la n-ième valeur propre de l'opérateur $\hat{L}$. De ce fait on peut traiter le problème du calcul des valeurs propres de l'opérateur $\hat{L}$ comme le problème de réduction de la matrice de l'opérateur $\hat{L}$, donné dans une représentation arbitraire, à une matrice diagonale (41.7).

[1]) Un déterminant à nombre infini de lignes et de colonnes doit être considéré comme la limite vers laquelle tend le déterminant d'un système dont le nombre N d'inconnues c_n est fini, lorsque $N \to \infty$. L'équation (41.5) n'a de sens que si cette limite existe effectivement. Le lecteur peut trouver un exemple concret d'équations de ce type dans: E. T. Whittaker, G. N. Watson, *A course of modern analysis*, 4th edition, Cambridge, At the University Press, 1927.

[2]) La fonction $\psi_\alpha(x)$ peut être obtenue directement par résolution de l'équation différentielle $\hat{L}\psi = L\psi$. En général, la résolution de (41.4) et (41.5) n'est pas plus facile que celle de l'équation différentielle dont il est question. Cependant chaque fois qu'il s'agit de solutions approchées des équations (ch. XI) la mise de celles-ci sous forme matricielle s'avère avantageuse.

Comme les opérateurs commutables ont un système commun de fonctions propres, leurs matrices peuvent être simultanément ramenées au type diagonal.

Les formules correspondant au cas de matrices continues s'obtiennent en remplaçant dans les formules que nous avons déjà établies les sommations par des intégrales. La démonstration est tellement simple que nous pouvons nous contenter d'en donner les résultats. La valeur moyenne d'une grandeur L sera égale à

$$\bar{L} = \iint c^* (p') L_{p'p} c (p) dp' dp \tag{41.2'}$$

(représentation en impulsion) ou à

$$\bar{L} = \iint \psi (x') L_{x'x} \psi (x) dx' dx \tag{41.2''}$$

(représentation en coordonnée). A la place de l'équation (41.4) on aura respectivement

$$\int L_{p'p} c (p) dp = Lc (p'), \tag{41.4'}$$

$$\int L_{x'x} \psi (x) dx = L\psi (x'). \tag{41.4''}$$

Et enfin à la place de (41.7) nous aurons

$$P_{p'p} = p'\delta (p' - p), \tag{41.7'}$$

$$x_{x'x} = x'\delta (x' - x). \tag{41.7''}$$

Les équations (41.4') et (41.4'') peuvent être selon les cas soit des équations différentielles, soit des équations intégrales.

§ 42. Forme matricielle de l'équation de Schrödinger et de la variation en fonction du temps des opérateurs

L'équation de Schrödinger (28.3) peut être mise sous forme de matrice à condition de développer $\psi (x, t)$ en série suivant les fonctions propres $\psi_n (x)$ de l'un des opérateurs. En portant dans (28.3) le développement de $\psi (x, t)$

$$\psi (x, t) = \sum_n c_n (t) \psi_n (x),$$

puis multipliant à gauche par $\psi_m^* (x)$ et en intégrant par rapport à x on obtient

$$i\hbar \frac{dc_m}{dt} \sum_n H_{mn} c_n, \quad m = 1, 2, 3, \ldots, \tag{42.1}$$

où

$$H_{mn} = \int \psi_m^*(x)\, \hat{H}\, \psi_n(x)\, dx \tag{42.2}$$

est l'élément de matrice du hamiltonien $\hat{H}$. Cette équation permet de déterminer $c_n(t)$ (c.-à-d. $\psi(x, t)$) à partir de la valeur de $c_n(0)$ fixée à l'instant initial (donc à partir de $\psi(x, 0)$).

Supposons que $\hat{H}$ soit l'opérateur de l'énergie totale. Posons que les fonctions $\psi_n(x)$ soient les fonctions propres de l'opérateur $\hat{H}$. Dans ces conditions les $c_n(t)$ représentent les amplitudes des états stationnaires et la matrice de H_{mn} sera diagonale:

$$H_{mn} = \int \psi_m^*\, \hat{H}\, \psi_n\, dx = E_n\, \delta_{mn}. \tag{42.3}$$

En reportant ces valeurs de H_{mn} dans (42.1) on retrouve l'équation de Schrödinger pour ce cas particulier:

$$i\hbar \frac{dc_m}{dt} = E_m c_m. \tag{42.4}$$

D'où l'on tire

$$c_m(t) = c_m(0)\, e^{-\frac{iE_m t}{\hbar}}, \tag{42.5}$$

ce qui signifie que les *amplitudes des états stationnaires dépendent du temps suivant une loi harmonique*. Ce résultat coïncide avec les conclusions que nous avons tirées du § 30.

Utilisons maintenant l'équation de Schrödinger sous sa forme matricielle pour le calcul de la dérivée par rapport au temps d'un opérateur. En différentiant par rapport au temps la valeur moyenne (41.2) on trouve

$$\frac{d(\bar{L})}{dt} = \frac{\bar{dL}}{dt} = \sum_m \sum_n c_m^* \frac{\partial L_{mn}}{\partial t} c_n + \sum_m \sum_n \frac{dc_m^*}{dt} L_{mn} c_n + \sum_m \sum_n c_m^* L_{mn} \frac{dc_n}{dt}.$$

D'après (42.1) on a

$$-i\hbar \frac{dc_m^*}{dt} = \sum_k H_{mk}^* c_k^*, \quad i\hbar \frac{dc_n}{dt} = \sum_k H_{nk} c_k.$$

En substituant ces dérivées dans l'expression de $\frac{d(\bar{L})}{dt}$ on obtient

$$\frac{d(\bar{L})}{dt} = \sum_m \sum_n c_m^* \frac{\partial L_{mn}}{\partial t} c_n + \frac{1}{i\hbar} \sum_m \sum_n \sum_k c_m^* L_{mn} H_{nk} c_k - \frac{1}{i\hbar} \sum_m \sum_n \sum_k H_{mk}^* c_k^* L_{mn} c_n.$$

Du fait du caractère autoconjugué de l'opérateur on a, d'une part,

$$H_{mk}^{*} = H_{km},$$

et, comme d'autre part, les indices m, n et k parcourent tous les mêmes valeurs, on peut récrire l'équation précédente sous la forme suivante (après avoir remplacé dans le deuxième terme l'indice k par l'indice n, et dans le troisième l'indice k par l'indice m)

$$\frac{d(\bar{L})}{dt} \sum_m \sum_n c_m^* \frac{\partial L_{mn}}{\partial t} c_n + \\ + \frac{1}{i\hbar} \sum_m \sum_n c_m^* \left(\sum_k L_{mk} H_{kn} - \sum_k H_{mk} L_{kn} \right) c_n.$$

En remarquant que d'après la règle de multiplication des matrices on a

$$\sum_k L_{mk} H_{kn} = (\hat{L}\hat{H})_{mn},$$

$$\sum_k H_{mk} L_{kn} = (\hat{H}\hat{L})_{mn},$$

on arrive au résultat suivant

$$\frac{d(\bar{L})}{dt} = \frac{\overline{dL}}{dt} = \sum_m \sum_n c_m^* \left(\frac{\partial L_{mn}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} (\hat{L}\hat{H} - \hat{H}\hat{L})_{mn} \right) c_n, \quad (42.6)$$

où

$$\frac{1}{i\hbar} (\hat{L}\hat{H} - \hat{H}\hat{L})_{mn} = \frac{1}{i\hbar} \sum_k (L_{mk} H_{kn} - H_{mk} L_{kn}) = [\hat{H}, \hat{L}]_{mn} \quad (42.7)$$

est l'élément de matrice du crochet de Poisson. Par comparaison avec la formule (41.2) il s'ensuit que l'élément de matrice de l'opérateur $\frac{d\hat{L}}{dt}$ est

$$\left(\frac{d\hat{L}}{dt} \right)_{mn} = \frac{\partial L_{mn}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{L}]_{mn}. \quad (42.8)$$

Les formules (42.6) et (42.8) sont les formes matricielles respectives des formules (31.4) et (31.7).

Examinons un cas particulier de grande importance. Posons que le hamiltonien $\hat{H}$ ne dépende pas du temps, de sorte que $\hat{H}$ est l'opérateur de l'énergie totale. Adoptons tout spécialement la représentation en énergie (représentation en « E »). La matrice de $\hat{H}$ sera alors diagonale:

$$H_{kn} = E_k \delta_{kn}, \quad H_{mk} = E_m \delta_{mk}.$$

Si nous supposons encore que l'opérateur $\hat{L}$ ne dépend pas explicitement du temps, on peut tirer de (42.7) et (42.8)

$$\left(\frac{d\hat{L}}{dt} \right)_{mn} = \frac{1}{i\hbar} (E_n - E_m) L_{mn},$$

soit

$$\left(\frac{d\hat{L}}{dt}\right)_{mn} = i\,\omega_{mn}\,L_{mn}, \tag{42.9}$$

où

$$\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar} \tag{42.10}$$

est la fréquence de Bohr. En particulier la matrice de l'opérateur de vitesse aura pour éléments

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{mn} = i\,\omega_{mn}\,x_{mn}, \tag{42.11}$$

x_{mn} étant les éléments de la matrice de la coordonnée x. Nous voyons que la corrélation entre la vitesse et la coordonnée est exactement la même que celle établie pour un oscillateur de fréquence ω_{mn}.

La signification de la formule (42.9) devient particulièrement nette lorsqu'on fait appel à la méthode de Heisenberg de représentation des opérateurs. L'idée de cette méthode est de bâtir la matrice de n'importe quel opérateur $\hat{L}$ à partir des fonctions d'onde d'états stationnaires considérés à un instant t:

$$\psi_n(x, t) = \psi_n(x)\,e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}.$$

C'est parfaitement réalisable, puisque $\psi_n(x, t)$ de même que $\psi_n(x)$ forment un système complet de fonctions orthogonales. En conséquence dans la représentation de Heisenberg l'élément de matrice de l'opérateur $\hat{L}$ se laisse définir par la formule

$$L_{mn}(t) = \int \psi_m^*(x, t)\,\hat{L}\,\psi_n(x, t)\,dx = L_{mn}\,e^{i\omega_{mn}t}. \tag{42.12}$$

Pour tout opérateur ne dépendant pas explicitement du temps, on doit donc avoir:

$$\left(\frac{d\hat{L}}{dt}\right)_{mn} = \frac{dL_{mn}}{dt} = i\,\omega_{mn}\,L_{mn}(t). \tag{42.9'}$$

Cette dernière formule ne se distingue de (42.9) que par le fait que la dépendance temporelle des fonctions d'onde est assumée par les opérateurs.

Selon (42.12) *dans la représentation de Heisenberg les éléments de matrices d'opérateurs ne dépendant pas explicitement du temps varient avec le temps suivant une loi harmonique avec des fréquences de Bohr* ω_{mn}.

Si on a affaire à des matrices continues, on aura à la place de (42.1)

$$i\hbar\,\frac{\partial c(p')}{\partial t} = \int H_{p'p}\,c(p)\,dp, \tag{42.1'}$$

et dans une représentation en «x»

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x')}{\partial t} = \int H_{x'x}\, \psi(x)\, dx. \qquad (42.1'')$$

De même à la place de (42.8) on écrira:

$$\left(\frac{d\hat{L}}{dt}\right)_{p'p} = \frac{\partial L_{p'p}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{L}]_{p'p}, \qquad (42.8')$$

$$\left(\frac{d\hat{L}}{dt}\right)_{x'x} = \frac{\partial L_{x'x}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{L}]_{x'x}\, . \qquad (42.8'')$$

En ce qui concerne les autres formules de ce paragraphe on se rappellera qu'on les a spécialement rattachées à une représentation en « E ».

La prise en ligne de compte de matrices continues (illustrée par les données des §§ 39-42) permet de rendre la méthode matricielle d'écriture des opérateurs parfaitement uniforme, en ce sens que toutes les représentations possibles d'opérateurs et de fonctions d'onde deviennent toutes également légitimes. C'est pour cette raison que la méthode matricielle d'écriture des opérateurs est d'un emploi particulièrement commode dans les considérations théoriques générales.

Mais lorsqu'il s'agit de problèmes concrets on utilise surtout la représentation en coordonnées. Cela tient à ce qu'en théorie non relativiste l'énergie d'interaction ne dépend que des coordonnées de position, et que l'énergie cinétique n'est alors qu'une fonction simple de l'impulsion $\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m}\right)$. Pour ces raisons dans la représentation en coordonnées l'équation de Schrödinger se présente sous forme d'une équation différentielle du second ordre relativement simple. S'il s'agit de solutions approchées, les autres modes de représentation peuvent s'avérer plus avantageux que la représentation en « x ».

§ 43. Transformations unitaires

Nous nous proposons de passer d'une certaine représentation d'un opérateur quelconque $\hat{G}$ à une autre représentation de ce même opérateur. Posons que dans la première représentation l'opérateur $\hat{G}$ soit représenté par la matrice G' dont les éléments sont numérotés suivant les valeurs propres $L = L_1, L_2, \ldots, L_n, \ldots, L_m, \ldots$ de l'opérateur $\hat{L}$ (représentation en « L »). Supposons que dans sa deuxième représentation l'opérateur $\hat{G}$ soit représenté par la matrice G'' dont les éléments sont numérotés suivant les valeurs propres $M = M_1, M_2, \ldots, M_\alpha, \ldots, M_\beta, \ldots$ de l'opérateur $\hat{M}$ (représentation en « M »). Admettons pour fixer les idées que $\hat{L}$ et $\hat{M}$ présentent tous deux des spectres discrets. Si initialement l'opérateur $\hat{G}$ est donné dans une représentation en « x » $\left[\hat{G} = \hat{G}\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, x\right)\right]$ et que les fonctions propres des opérateurs $\hat{L}$ et $\hat{M}$ sont respectivement $\psi_1(x), \psi_2(x), \ldots, \psi_n(x), \ldots, \psi_m(x), \ldots$ et $\varphi_1(x)$,

$\varphi_{2}(x), \ldots, \varphi_{\alpha}(x), \ldots, \varphi_{\beta}(x), \ldots$, les éléments de matrice de l'opérateur $\hat{G}$ dans sa représentation en « L » sont déterminés par la formule

$$G_{mn} = \int \psi_m^*(x)\, \hat{G}\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, x\right) \psi_n(x)\, dx, \tag{43.1}$$

et dans la représentation en « M » par

$$G_{\alpha\beta} = \int \varphi_\alpha^*(x)\, \hat{G}\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, x\right) \varphi_\beta(x)\, dx. \tag{43.2}$$

Il importe de savoir quel lien existe entre la matrice G' à éléments G_{mn} et la matrice G'' à éléments $G_{\alpha\beta}$. Développons les fonctions propres de l'opérateur $\hat{M}$ suivant les fonctions propres de l'opérateur $\hat{L}$:

$$\varphi_\beta(x) = \sum_n \psi_n(x) S_{n\beta}, \quad \varphi_\alpha^*(x) = \sum_m \psi_m^*(x) S_{m\alpha}^*, \tag{43.3}$$

avec

$$S_{n\beta} = \int \psi_n^*(x)\, \varphi_\beta(x)\, dx, \quad S_{m\alpha}^* = \int \psi_m(x)\, \varphi_\alpha^*(x)\, dx. \tag{43.4}$$

La substitution de (43.3) dans (43.2), en tenant compte de (43.1), nous donne

$$G_{\alpha\beta} = \sum_m \sum_n S_{m\alpha}^* G_{mn} S_{n\beta}. \tag{43.5}$$

Nous pouvons considérer l'ensemble des quantités $S_{n\beta}$ comme une matrice S dont les lignes sont indexées par les valeurs propres de la grandeur L, et les colonnes par les valeurs propres de la grandeur M. Conjointement avec la matrice S nous considérerons la matrice conjuguée S^+, qui a pour éléments

$$(S^+)_{\alpha m} = S_{m\alpha}^* \tag{43.6}$$

de sorte que $S^+ = \tilde{S}^*$, et de ce fait les lignes de cette matrice conjuguée sont indexées par les valeurs propres de M, et les colonnes par les valeurs propres de L. En vertu de (43.6) la formule de transformation de G_{mn} en $G_{\alpha\beta}$ (43.5) peut s'écrire

$$G_{\alpha\beta} = \sum_m \sum_n (S^+)_{\alpha m} G_{mn} S_{n\beta}; \tag{43.7}$$

en appliquant la règle de multiplication des matrices, cette formule s'écrit aussi sous forme matricielle

$$G'' = S^+ G' S. \tag{43.8}$$

La matrice S et la matrice S^+ qui lui est conjuguée peuvent donc être considérées comme des matrices assurant la transformation d'un opérateur d'une représentation (en « L ») à une autre représentation (en « M »). La matrice S présente une propriété importante. Par multipli-

cation des fonctions $\varphi_\alpha^*(x)$ et $\varphi_\beta(x)$ et intégration par rapport à x du produit obtenu, on obtient en vertu de l'orthogonalité des fonctions propres:

$$\sum_m \sum_n S_{m\alpha}^* S_{n\beta} \delta_{mn} = \delta_{\alpha\beta}, \tag{43.9}$$

que l'on écrira aussi

$$\sum_n S_{\alpha n}^+ S_{n\beta} = \delta_{\alpha\beta}, \tag{43.10}$$

ce qui s'écrit sous forme matricielle

$$S^+ S = 1. \tag{43.11}$$

En développant les fonctions $\psi_n(x)$ suivant les fonctions $\varphi_\beta(x)$, on pourra constater de même que

$$\sum_\alpha S_{m\alpha} S_{\alpha n}^+ = \delta_{mn}, \tag{43.12}$$

ce qui se ramène à

$$SS^+ = 1. \tag{43.11'}$$

Toute matrice satisfaisant aux conditions (43.11) et (43.11') est dite matrice u n i t a i r e. Puisqu'en multipliant S^+ par S ou S par S^+ on obtient une matrice unité, on peut dire que S^+ est une matrice inverse de S, c.-à-d.

$$S^+ = S^{-1}. \tag{43.13}$$

On remarquera qu'une *matrice unitaire n'est pas hermitienne* puisque dans ce dernier cas on aurait eu $S^+ = S$. D'après ce qui précède nous pouvons dire que la transformation d'un opérateur de l'une de ses représentations à une autre s'effectue à l'aide d'une matrice unitaire S dont les éléments sont définis par (43.4). La transformation (43.8) elle-même pourrait être qualifiée d'unitaire.

On peut considérer la formule (43.1) elle aussi comme une transformation unitaire de la représentation en coordonnées en une représentation en « L ». Pour le montrer il suffit de mettre l'opérateur $\hat{G}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, x\right)$ sous forme matricielle. On obtient alors à la place de (43.1) l'expression suivante

$$G_{mn} = \iint \psi_m^+(x')\, G_{x'x}\, \psi_n(x)\, dx\, dx'. \tag{43.1'}$$

En posant $S_{mx'}^+ = \psi_m^*(x')$ et $S_{xn} = \psi_n(x)$ nous ramenons la transformation (43.1') à la forme de (43.8). Il s'ensuit que les fonctions d'onde $\psi_m^*(x)$ et $\psi_n(x)$ ne sont rien d'autre que les éléments de matrice des

matrices unitaires S^+ et S, assurant le passage de la représentation en « x » à la représentation en « L ».

Nous avons déjà remarqué (cf. § 41) que le problème de détermination des valeurs propres de n'importe quel opérateur peut être traité comme un problème de transformation d'une matrice représentant l'opérateur à une forme diagonale; en termes de transformations unitaires ce problème se laisse libeller de la manière suivante: *trouver une transformation unitaire S à l'aide de laquelle la matrice de l'opérateur $\hat{G}$ pourrait être amenée à la forme diagonale.* Pour trouver cette transformation multiplions à gauche par S les deux membres de (43.8). Mettant à profit (43.11′) il vient

$$SG'' = G'S, \tag{43.14}$$

ou sous une forme explicitée

$$\sum_\alpha S_{m\alpha} G_{\alpha\beta} = \sum_n G_{mn} S_{n\beta}. \tag{43.15}$$

Si la matrice $G_{\alpha\beta}$ est diagonale, on doit avoir

$$S_{m\alpha} G_{\alpha\alpha} = \sum_n G_{mn} S_{n\alpha}. \tag{43.16}$$

Or comme nous ignorons les valeurs propres de $G_{\alpha\alpha}$, nous devons supprimer l'indice α, ce qui donne

$$S_m G = \sum_n G_{mn} S_n, \tag{43.17}$$

résultat qui coïncide avec l'équation (41.4) si l'on pose $\hat{G} = \hat{L}$ et $S_n = c_n$.

Notons une propriété importante de la transformation unitaire: *une transformation unitaire laisse inchangée la somme des éléments diagonaux de la matrice.* Cette somme porte le nom de *trace de la matrice*; on la désigne par le symbole

$$\operatorname{Sp} G = \sum_n G_{nn}. \tag{43.18}$$

De (43.7) on tire

$$\sum_\alpha G_{\alpha\alpha} = \sum_\alpha \sum_m \sum_n (S^+)_{\alpha m} G_{mn} S_{n\alpha} = \sum_m \sum_n G_{mn} \sum_\alpha (S^+)_{\alpha m} S_{n\alpha} =$$
$$= \sum_m \sum_n G_{mn} \delta_{mn} = \sum_n G_{nn}, \tag{43.19}$$

ce qui montre que la *trace de la matrice est un invariant de la transformation unitaire.* Cette propriété est largement mise à profit dans les applications.

§ 44. Transformations unitaires assurant le passage d'un instant à un autre. Matrice de diffusion

La méthode de la transformation unitaire peut être utilisée pour l'étude des changements que subissent dans le temps les fonctions d'onde. Soient $\psi(x, t_0)$ la fonction d'onde à l'instant t_0 et $\psi(x, t)$ la même fonction d'onde à l'instant t. Posons

$$\psi(x, t) = \hat{S}(t, t_0)\,\psi(x, t_0), \tag{44.1}$$

où $\hat{S}(t, t_0)$ est l'opérateur unitaire. Dans le cas particulièrement simple où le hamiltonien $\hat{H}$ du système ne dépend pas du temps, l'opérateur $\hat{S}(t, t_0)$ a une forme simple

$$\hat{S}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}. \tag{44.2}$$

Effectivement, en prenant la dérivée partielle par rapport au temps de la fonction (44.2), on obtient

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = i\hbar\frac{\partial\hat{S}(t, t_0)}{\partial t}\psi(x, t_0) =$$

$$= \hat{H}\hat{S}(t, t_0)\,\psi(x, t_0) = \hat{H}\psi(x, t). \tag{44.3}$$

Il s'ensuit que $\psi(x, t)$ satisfait à l'équation temporelle de Schrödinger. Par ailleurs les équations (44.1) et (44.2) montrent que la condition initiale $\psi(x, t) = \psi(x, t_0)$ est respectée pour $t = t_0$. Enfin, du fait que l'opérateur de Hamilton est hermitien il découle que l'opérateur $\hat{S}(t, t_0)$ est effectivement un opérateur unitaire

$$\hat{S}^{+}(t, t_0) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}^{+}(t-t_0)} = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)} = S^{-1}(t, t_0). \tag{44.4}$$

Subdivisons l'intervalle de temps t, t_0 en des intervalles plus étroits $t_1 - t_0$, $t_2 - t_1$, . . ., $t - t_k$. Nous pouvons alors mettre la formule (44.1) sous la forme

$$\psi(x, t) = \hat{S}(t, t_k)\,\hat{S}(t_k, t_{k-1}) \ldots \hat{S}(t_2, t_1)\,\hat{S}(t_1, t_0)\,\psi(x, t_0). \tag{44.5}$$

On en arrive à conclure que le mouvement d'un ensemble quantique peut être assimilé à une succession de transformations unitaires.

Un cas particulier de la transformation (44.1), ayant de multiples applications dans la théorie de diffusion des particules, est celui où l'état initial est fixé non pas pour $t_0 = 0$, mais pour $t_0 = -\infty$, et l'état final $\psi(x, t)$ est considéré pour $t = +\infty$; (44.1) s'écrit alors

$$\psi(x, +\infty) = \hat{S}\psi(x, -\infty), \tag{44.6}$$

où il est explicitement indiqué que $t_0 = -\infty$, l'opérateur $\hat{S}$ étant défini par la formule

$$\hat{S} = \hat{S}(+\infty, -\infty) = \lim_{\substack{t \to +\infty \\ t_0 \to -\infty}} \hat{S}(t, t_0). \tag{44.7}$$

Cet opérateur porte le nom de matrice de diffusion: son importance toute particulière pour la théorie de la diffusion des particules (cf. § 80) tient à ce que dans cette théorie les états initiaux sont généralement définis sous forme d'ondes caractérisant des particules se trouvant d'abord éloignées les unes des autres, mais qui par la suite se rencontrent (intervalle de temps compris entre $t_0 = -\infty$ et $t = 0$), entrent en interactions mutuelles à un instant voisin de $t = 0$, puis se trouvant diffusées, s'éloignent les unes des autres pour $t \to +\infty$. Selon sa définition (44.7) la matrice de diffusion réalise la transformation de l'état donné pour $t = -\infty$ en un état qui s'établit pour $t = +\infty$.

On doit remarquer que la simplicité apparente de l'expression (44.2) est dans une large mesure illusoire, puisque son application directe aux calculs n'est possible que si l'on connaît les valeurs propres E_n de l'opérateur $\hat{H}$, ainsi que ses fonctions propres $\psi_n(x)$; or cela présuppose qu'on dispose déjà des solutions de l'équation stationnaire de Schrödinger, chose qui est loin d'être facile à faire.

Le plus souvent on se trouve en présence de situations où l'opérateur $\hat{H}$ peut être scindé en deux parties: une partie fondamentale $\hat{H}_0$ et une partie supplémentaire $\hat{W}$ qui est petite: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$. On admet que l'on connaît les valeurs propres E_n et les fonctions propres $\psi_n(x)$ du hamiltonien « non perturbé » $\hat{H}_0$. On peut alors développer (44.2) en une série suivant les puissances d'une faible « perturbation » $\hat{W}$ et obtenir ainsi une expression approchée de l'opérateur $\hat{S}$. Ce procédé de mise en œuvre de la matrice S est largement utilisé dans la théorie moderne de la diffusion de particules.

Les éléments de matrice de l'opérateur $\hat{S}(t, t_0)$ définissent les probabilités de transitions d'un état quantique à un autre. Supposons qu'à l'instant initial $t = t_0$ une certaine grandeur dynamique L avait une valeur bien déterminée $L = L_n$. Cela veut dire qu'à l'instant $t = t_0$, $\psi(x, t_0) = \varphi_n(x)$, $\varphi_n(x)$ étant une fonction propre de l'opérateur $\hat{L}$, de sorte que $\hat{L}\varphi_n = L_n\varphi_n$. D'après (44.1) la fonction d'onde à l'instant t sera alors égale à

$$\psi(x, t) = \hat{S}(t, t_0)\, \varphi_n(x). \tag{44.8}$$

Mais d'un autre côté, conformément à la théorie générale (§ 22) la probabilité de ce que $L = L_m$ à l'instant t est égale au carré du module du coefficient $c_m(t)$ du développement de la fonction $\psi(x, t)$ suivant les fonctions $\varphi_n(x)$. Ce coefficient vaut

$$c_m(t) = \int \varphi_m^*(x)\, \psi(x, t)\, dx =$$

$$= \int \varphi_m^*(x)\, \hat{S}(t, t_0)\, \varphi_n(x)\, dx = S_{mn}(t, t_0), \tag{44.9}$$

ce qui veut dire que l'amplitude $c_m(t)$ est égale à l'élément de matrice de l'opérateur unitaire $\hat{S}$, pris entre les états n et m.

Il s'ensuit que la probabilité de trouver à l'instant t une valeur $L = L_m$, si à l'instant $t = t_0$, L était égal à L_n, est donnée par la formule

$$P_{mn}(t, t_0) = | c_m(t) |^2 = | S_{mn}(t, t_0) |^2. \tag{44.10}$$

Cette probabilité porte le nom de probabilité de transition quantique de l'état $L = L_n$ à l'état $L = L_m$.

On utilise largement en statistique quantique le principe de la balance détaillée. Selon ce principe la probabilité de transition d'un état n à un état m est égale à la probabilité de transition de l'état m à l'état n durant ce même laps de temps. En fait l'importance de ce principe est fort limitée, et il n'est valable que dans la première approximation de la théorie de perturbation. Il s'applique également dans certains cas particuliers, notamment lorsque les forces d'interaction des particules sont centrales.

Le principe de la balance détaillée aurait été rigoureusement valable si la matrice $\hat{S}$ avait été hermitienne; en fait c'est une matrice unitaire et la quantité $| S_{mn} |^2$ n'est pas égale, en général, à la quantité $| S_{nm} |^2$.

On ne doit cependant pas inférer à l'irréversibilité de la mécanique quantique. Il est connu en mécanique classique que dans le cas où les forces sont indépendantes des vitesses, l'inversion des vitesses de toutes les particules conduit à ce que tout le mouvement se reproduit dans l'ordre inverse.

On peut démontrer qu'en l'occurrence de ces mêmes conditions dans le domaine de la mécanique quantique, on observerait exactement la même réversibilité. Effectivement la probabilité d'effectuer, au cours d'un intervalle de temps t, une transition d'un état caractérisé par les impulsions $p_1^0, p_2^0, \ldots$ des particules (état α) à un état où les impulsions sont $p_1, p_2, \ldots$ (état β) est égale à la probabilité d'effectuer, au cours d'un intervalle de temps égal, une transition d'un état caractérisé par les impulsions $-p_1$, $-p_2, \ldots$ (état β inversé) à un état d'impulsions $-p_1^0$, $-p_2^0, \ldots$ (état α inversé) [1]).

Il ressort de ce bref exposé des transformations unitaires que *tout l'appareil mathématique de la mécanique quantique pourrait être formulé en termes d'opérateurs, présentés sous forme de matrices et en termes de transformations unitaires.*

§ 45. Représentation de Heisenberg et la représentation des interactions en mécanique quantique

Dans ce livre nous avons adopté presque exclusivement une description de systèmes quantiques, telle que les opérateurs $\hat{L}$, constituant la contrepartie des variables dynamiques classiques, sont indépendants du temps. Toute la somme d'informations concernant l'évolution du système dans le

[1]) A ce sujet le lecteur peut se référer à la publication de l'auteur parue dans JETF **17**, 924 (1947) où cette question est débattue en détail.

temps est concentrée dans la fonction d'onde $\psi(x, t)$ qui, elle, est fonction explicite du temps et satisfait à l'équation non stationnaire de Schrödinger (28.3). Ce mode de description est connu sous le nom de représentation de Schrödinger des opérateurs $\hat{L}$ et des fonctions d'onde $\psi(x, t)$. Le pendant en mécanique classique est la méthode de Hamilton-Jacobi, où le rôle essentiel revient à la fonction d'action $S(x, t)$ satisfaisant à l'équation de Hamilton-Jacobi (cf. § 35).

Par ailleurs on utilise en mécanique classique les approches de Lagrange et de Hamilton. Il s'avère qu'à ces rapports on peut faire correspondre des formalismes quantiques convenables. L'établissement de la mécanique quantique dans le cadre de l'approche de Lagrange est examiné à la fin de cet ouvrage au § 138 (traitement de la mécanique quantique selon Feynmann). En ce qui concerne les équations canoniques de Hamilton, nous avons déjà montré au § 32 qu'elles demeuraient valables dans le cadre de la théorie quantique (cf. (32.2) et (32.2')). Cependant dans le cadre de la représentation de Schrödinger que nous utilisons ici, ces équations ne peuvent décrire l'évolution dans le temps des opérateurs, mais définissent de nouveaux opérateurs $\frac{d\hat{X}}{dt}$ et $\frac{d\hat{P}}{dt}$ à partir de $\hat{X}, \hat{P} = -i\hbar\nabla$ et $\hat{H}$.

Dès la première phase de développement de la mécanique quantique (1927 à 1929), Heisenberg a mis en œuvre la méthode des équations canoniques de Hamilton pour définir des opérateurs quantiques en fonction du temps ainsi que pour déterminer les valeurs propres de l'opérateur de l'énergie $\hat{H}$.

Il a utilisé pour ce faire la représentation des opérateurs de la forme (42.12). Dans cette représentation les équations de Hamilton (32.3) et (32.2') s'écrivent de la façon suivante

$$\left(\frac{d\hat{P}}{dt}\right)_{mn} = [\hat{H}, \hat{P}]_{mn}, \tag{45.1}$$

$$\left(\frac{d\hat{X}}{dt}\right)_{mn} = [\hat{H}, \hat{X}]_{mn}. \tag{45.2}$$

Les éléments de matrice des opérateurs $\hat{P}$ et $\hat{X}$ dépendent maintenant du temps, conformément à (42.12). Le problème consiste à déterminer les matrices de $\hat{H}$, $\hat{P}(t)$ et $\hat{X}(t)$ satisfaisant aux équations ci-dessus et aux conditions supplémentaires suivantes

$$[\hat{X}, \hat{P}_x] = 1,$$
$$[\hat{Y}, \hat{P}_x] = 0, \text{ etc.}$$

Sous forme matricielle ces crochets s'écrivent

$$[\hat{X}, \hat{P}_x]_{mn} = \delta_{mn},$$
$$[\hat{Y}, \hat{P}_x]_{mn} = 0, \text{ etc.}$$

Il est à noter que la multiplication des opérateurs $\hat{X}$ et $\hat{P}$ représentés sous leur forme matricielle (42.12) doit s'effectuer d'après la règle de multiplication des matrices (40.11).

Dans la grande majorité des cas il est beaucoup plus facile de résoudre l'équation différentielle de Schrödinger que de trouver les solutions des équations matricielles (45.1) et (45.2).

Cependant dans la théorie quantique du champ le domaine d'application de la représentation de Heisenberg est plus étendu. C'est pourquoi nous allons établir ici le rapport existant entre la représentation de Heisenberg et la représentation usuelle de Schrödinger. Nous utiliserons pour cela l'appareil des transformations unitaires dans le temps (cf. § 44).

A un certain instant t_0 les opérateurs donnés dans les deux représentations doivent coïncider. Posons que ce soit à l'instant $t_0 = 0$; désignons la fonction d'onde à cet instant par $\Phi(x)$: $\Phi(x) = \psi(x, 0)$. A un instant t cette fonction peut être représentée selon (44.1) par une expression de la forme

$$\psi(x, t) = \hat{S}(t, 0)\,\Phi(x) \quad \text{avec} \quad \hat{S}(t, 0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}. \tag{45.3}$$

A partir de là on peut suivre deux voies de calcul.

On peut adopter des opérateurs indépendants du temps et utiliser pour le calcul des éléments de matrice les fonctions d'onde $\psi(x, t)$. On aboutit dans ce cas à la représentation de Schrödinger.

L'autre voie consiste à incorporer toutes les dépendances temporelles dans les opérateurs en utilisant pour ce faire la transformation

$$\hat{L}(t) = \hat{S}^{-1}(t, 0)\,\hat{L}\hat{S}(t, 0). \tag{45.4}$$

Dans ce dernier cas les fonctions d'onde $\Phi(x)$ ne dépendent plus du temps. Ce mode de représentation des opérateurs et des fonctions d'onde est connu sous le nom de *représentation de Heisenberg*.

Si nous différentions (45.4) par rapport au temps, nous obtenons l'équation de mouvement pour les opérateurs de Heisenberg

$$\frac{d\hat{L}(t)}{dt} = \frac{\partial\hat{L}(t)}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{L}(t)], \tag{45.5}$$

où $[\hat{H}, \hat{L}(t)] = \frac{1}{i\hbar}(\hat{L}(t)\hat{H} - \hat{H}\hat{L}(t))$ est le crochet quantique de Poisson (31.5).

Tout formellement l'équation (45.5) coïncide avec (31.7). Cependant sa signification physique est maintenant différente: elle ne sert plus à définir un nouvel opérateur $\frac{d\hat{L}}{dt}$, mais à décrire l'évolution dans le temps de l'opérateur de Heisenberg $\hat{L}(t)$.

L'équivalence des deux méthodes découle de l'égalité des éléments de matrice des opérateurs donnés dans les deux représentations, celle de Schrödinger et celle de Heisenberg[1]).

---

[1]) On doit remarquer à ce propos que les éléments de matrice des opérateurs déterminent des grandeurs physiquement observables, et de ce fait ne peuvent être différents dans des représentations équivalentes.

Effectivement dans la représentation de Schrödinger l'élément de matrice L_{12} de l'opérateur $\hat{L}$ pour deux états quelconques $\psi_1(x, t)$ et $\psi_2(x, t)$ vaut

$$L_{12} = \int \psi_1^*(x, t)\, \hat{L}\, \psi_2(x, t)\, dx.$$

En exprimant $\psi_1^*(x, t)$ et $\psi_2(x, t)$ en termes de $\Phi_1^*(x)$ et $\Phi_2(x)$ à l'aide de (45.3) on obtient

$$L_{12} = \int \Phi_1^*(x) \hat{S}^+(t, 0)\, \hat{L} \hat{S}(t, 0)\, \Phi_2(x)\, dx =$$

$$= \int \Phi_1^*(x)\, \hat{L}(t)\, \Phi_2(x)\, dx = L_{12}(t).$$

On notera que nous avons fait usage du caractère unitaire de l'opérateur $\hat{S}$: $\hat{S}^+ = \hat{S}^{-1}$.

Nous avons déjà considéré au § 42 un cas particulier de passage de la représentation de Schrödinger à celle de Heisenberg. On y a ramené le hamiltonien $\hat{H}$ à une forme diagonale, ce qui a rendu $\hat{S}(t, 0)$ égal à $e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \delta_{nm}$.

En plus des représentations de Schrödinger et de Heisenberg, on utilise encore surtout dans la théorie quantique du champ la *représentation d'interaction*. Elle se fonde sur les considérations suivantes. Posons que le hamiltonien soit de la forme

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}(x, t),$$

l'équation de Schrödinger incorporant le hamiltonien $\hat{H}_0$

$$\hat{H}_0 \psi_n = E_n \psi_n$$

a une solution exacte, tandis que l'opérateur $\hat{W}(x, t)$ constitue une petite perturbation [1]). Il est alors tout indiqué de poser que la fonction d'onde $\psi(x, t)$ régie par l'équation non stationnaire de Schrödinger ayant pour opérateur $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}(x, t)$, est de la forme

$$\psi(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t}\, \Phi(x, t). \qquad (45.6)$$

En effet en portant (45.6) dans l'équation

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{W}(x, t))\, \psi(x, t),$$

on obtient

$$i\hbar \frac{\partial \Phi(x, t)}{\partial t} = \hat{V}(x, t)\, \Phi(x, t), \qquad (45.7)$$

[1]) Par exemple $\hat{H}_0$ décrit le mouvement libre d'une particule, tandis que $\hat{W}(x, t)$ caractérise l'action qu'exerce sur cette particule un champ extérieur faible.

où

$$\hat{V}(x, t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t}\,\hat{W}(x, t)\,e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t}$$

est l'opérateur de l'énergie de perturbation donné dans la représentation d'interaction, et $\Phi(x, t)$ est dans la même représentation la fonction d'onde. Comme on admet que les perturbations $\hat{W}(x, t)$ et $\hat{V}(x, t)$ sont petites, les transformations (45.6) et (45.7) permettent de définir la fonction d'onde $\Phi(x, t)$ dont la variation est lente (pour $\hat{V}=0$, $\Phi(x, t)$ est constante).

Ceci montre que dans la représentation d'interaction aussi bien les opérateurs que les fonctions d'onde sont des fonctions explicites du temps. La variation des opérateurs en fonction du temps est déterminée par celle du hamiltonien « libre » $\hat{H}_0$

$$\frac{d\hat{F}_{\text{int}}(t)}{dt} = [\hat{H}_0, \hat{F}_{\text{int}}(t)],$$

tandis que la perturbation $\hat{W}(x, t)$ détermine la variation dans le temps de la fonction d'onde

$$i\hbar\frac{\partial\Phi_{\text{int}}(x, t)}{\partial t} = \hat{W}_{\text{int}}(x, t)\,\Phi_{\text{int}}(x, t).$$

Dans le § 83 consacré à la théorie des transitions quantiques provoquées par une perturbation faible, on aura à mettre en œuvre la représentation d'interaction; le passage à celle-ci étant effectué en termes énergétiques, les opérateurs $e^{\pm\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t}$ se ramènent à des nombres $e^{\pm\frac{i}{\hbar}E_n t}$.

§ 46. Matrice de densité

Supposons que l'opérateur $\hat{L}$ nous soit donné dans une représentation en coordonnées sous forme d'une matrice $L_{x'x}$. Dans l'état $\psi_\alpha(x)$ la valeur moyenne $\bar{L}_\alpha$ sera égale à (cf. (41.2″))

$$\bar{L}_\alpha = \iint dx'\,dx\,\psi^*_\alpha(x')\,L_{x'x}\,\psi_\alpha(x). \tag{46.1}$$

Si, partant d'ensembles purs caractérisés chacun par une fonction d'onde ψ_α, on forme un ensemble mixte tel que la probabilité de présence de chaque état pur y est égale à P_α, la valeur moyenne $\bar{L}$ dans l'ensemble mixte est (cf. (22.18))

$$\bar{L} = \sum_\alpha P_\alpha \bar{L}_\alpha = \sum_\alpha P_\alpha \iint dx\,dx'\,\psi^*_\alpha(x')\,L_{x'x}\,\psi_\alpha(x) \tag{46.2}$$

(à condition que $\Sigma P_\alpha = 1$). On peut mettre l'égalité (46.2) sous la forme

$$\bar{L} = \iint dx'\,dx\,\rho_{xx'}\,L_{x'x}, \tag{46.3}$$

où $\rho_{xx'}$ est donné par

$$\rho_{xx'} = \sum_{\alpha} P_{\alpha}\, \psi_{\alpha}^{*}(x')\, \psi_{\alpha}(x). \tag{46.4}$$

L'opérateur $\hat{\rho}$ représenté par une matrice d'éléments (46.4) est appelé opérateur de densité[1]).

L'expression (46.3) n'est rien d'autre que la somme des éléments diagonaux de l'opérateur $\hat{\rho}\hat{L}$. Ceci nous permet d'écrire (46.3) sous la forme

$$\bar{L} = \mathrm{Sp}\,(\hat{\rho}\hat{L}). \tag{46.5}$$

Si on utilise une autre représentation le développement de $\psi_{\alpha}(x)$ suivant les fonctions propres $\psi_n(x)$ d'un opérateur $\hat{M}$ présentant un spectre discret de valeurs propres $M_1, M_2, \ldots, M_n, \ldots$ nous permettra d'obtenir par application de (46.2)

$$\bar{L} = \sum_{\alpha} \sum_{m} \sum_{n} P_{\alpha}\, c_{\alpha m}^{*}\, L_{mn}\, c_{\alpha n}, \tag{46.6}$$

c.-à-d.

$$\rho_{nm} = \sum_{\alpha} P_{\alpha}\, c_{\alpha m}^{*}\, c_{\alpha n}, \tag{46.7}$$

où $c_{\alpha n}$ sont les amplitudes des termes du développement de $\psi_{\alpha}(x)$ suivant les $\varphi_n(x)$. Nous avons donc dans cette nouvelle représentation

$$\bar{L} = \sum_{m} \sum_{n} \rho_{nm}\, L_{mn} = \mathrm{Sp}\,(\hat{\rho}\hat{L}). \tag{46.8}$$

L'élément diagonal de la matrice ρ a la signification d'une probabilité (ou d'une densité de probabilité). Si l'on pose en effet $x' = x$ dans (46.4), il vient

$$\rho_{xx} = \sum_{\alpha} P_{\alpha}\, |\, \psi_{\alpha}(x)\,|^2 = w\,(x), \tag{46.9}$$

ce qui représente la densité de probabilité de la coordonnée x dans un ensemble mixte. Similairement on peut tirer de (46.7)

$$\rho_{nn} = \sum_{\alpha} P_{\alpha}\, |\, c_{\alpha n}\,|^2 = w_n, \tag{46.10}$$

ce qui exprime la probabilité de trouver dans un ensemble mixte une valeur de M égale à M_n.

Examinons maintenant l'évolution dans le temps de l'opérateur $\hat{\rho}$. La matrice (46.4) définit $\hat{\rho}$ à un certain instant, que nous pouvons prendre pour le temps initial ($t = 0$). L'ensemble mixte que caractérise cette matrice est un ensemble de systèmes indépendants; chacun de ces systèmes indépendants se trouve (avec une probabilité P_{α}) dans un des états purs $\psi_{\alpha}(x) = \psi_{\alpha}(x, 0)$. Le système qui à l'instant $t = 0$ se trouvait dans un

[1]) Cet opérateur a été introduit par I.V. Neumann (cf. I. V. Neumann, Gott. Nachr., 1927).

état pur $\psi_\alpha(x, 0)$, se trouve à un instant $t > 0$ également dans un état pur $\psi_\alpha(x, t)$ que l'on détermine à l'aide de l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \psi_\alpha(x, t)}{\partial t} = \int H_{xx''} \psi_\alpha(x'', t)\, dx'', \tag{46.11}$$

la fonction conjuguée $\psi_\alpha^*(x', t)$ pouvant être tirée de l'équation conjuguée

$$-i\hbar \frac{\partial \psi_\alpha^*(x', t)}{\partial t} = \int H_{x'x''}^* \psi_\alpha^*(x'', t)\, dx''. \tag{46.11'}$$

$H_{x'x''}$ représente ici l'élément de matrice du hamiltonien pris dans une représentation en « x ».

Il est évident que les probabilités P_α, qui sont les probabilités des données initiales, sont indépendantes du temps [1]) (P_α est la probabilité de ce qu'à l'instant $t = 0$ le système se trouve dans l'état $\psi_\alpha(x, 0) = \psi_\alpha(x)$). Par conséquent à un instant $t > 0$, lam atrice ρ sera égale à

$$\rho_{xx'}(t) = \sum P_\alpha \psi_\alpha^*(x', t)\, \psi_\alpha(x, t). \tag{46.4'}$$

En différentiant cette équation par rapport au temps et en exprimant les dérivées des fonctions d'onde à l'aide de (46.11) et (46.11') par l'opérateur de Hamilton, nous obtenons

$$\frac{\partial \rho_{xx'}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \int H_{xx''} \rho_{x''x'}\, dx'' - \frac{1}{i\hbar} \int \rho_{xx''} H_{x''x'}\, dx'' \tag{46.12}$$

(nous avons profité ici de ce que $H_{x'x''}^* = H_{x''x'}$); cette expression peut s'écrire aussi sous forme d'une équation d'opérateurs

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -[\hat{H}, \hat{\rho}], \tag{46.13}$$

où $[\hat{H}, \hat{\rho}]$ est le crochet quantique de Poisson.

Cette équation d'opérateurs permet de déterminer l'opérateur $\hat{\rho}$ pour n'importe quel instant t, partant de sa valeur connue à l'instant $t = 0$.

La description d'un ensemble à l'aide de l'*opérateur* $\hat{\rho}$ *présente* vis-à-vis de la description à l'aide de la fonction ψ *l'avantage de permettre l'étude aussi bien d'ensembles purs que d'ensembles mixtes sur une seule et même base.*

Examinons maintenant les altérations que subit l'opérateur $\hat{\rho}$ du fait de mesures. Supposons que l'on effectue une mesure complète (mesure d'une seule ou d'une collection de valeurs de M). Désignons par $\varphi_n(x)$ les fonctions propres de l'opérateur $\hat{M}$. La probabilité de trouver une valeur de M égale à M_n sera alors donnée par (46.10). Après ces mesures apparaît

---

[1]) Les probabilités P_α peuvent cependant varier du fait de mesures. Voir ci-dessous.

un nouvel ensemble mixte, dont les nouveaux états purs $\varphi_n(x)$ y figurent avec des probabilités w_n, ce qui signifie qu'après mesure on aura [1])

$$\rho'_{xx'} = \sum w_n \varphi_n^*(x') \varphi_n(x), \qquad (46.14)$$

autrement dit *on aura alors affaire à un ensemble mixte complètement différent.*

En statistique quantique on ne caractérise jamais les états par des mesures complètes. Aussi y a-t-on toujours affaire à des ensembles mixtes et c'est pour cela que l'opérateur de densité $\hat{\rho}$ joue un rôle particulièrement grand dans les problèmes de statistique quantique.

A l'aide de la matrice de densité on peut décrire non seulement le mouvement d'une microparticule, mais aussi celui de systèmes macroscopiques, ainsi que les interactions de systèmes microscopiques avec des systèmes macroscopiques.

Il est bien connu qu'en statistique classique un ensemble de systèmes indépendants (que l'on appelle généralement ensemble de Gibbs) est caractérisé par une densité de probabilité $D(p, x)$ qui est telle que la quantité $D(p, x)\,dp\,dx$ a le sens de la probabilité de trouver un système dont l'impulsion est voisine de p et la coordonnée de position voisine de x [2]). Selon le théorème de Liouville cette densité est constante, ce qui permet d'écrire

$$\frac{dD}{dt} = \frac{\partial D}{\partial t} + [H, D]_{\text{cl}} = 0, \qquad (46.15)$$

où $[H, D]_{\text{cl}} = \frac{\partial H}{\partial p}\frac{\partial D}{\partial x} - \frac{\partial H}{\partial x}\frac{\partial D}{\partial p}$ est le crochet classique de Poisson. Il s'ensuit de (46.15) que

$$\frac{\partial D}{\partial t} = -[H, D]_{\text{cl}}. \qquad (46.15')$$

La similitude de (46.15′) et de (46.13) est évidente.

Un ensemble classique de Gibbs et un ensemble quantique mixte sont identiques par essence (collection de systèmes indépendants). C'est pour cette raison que l'opérateur $\hat{\rho}$ est appelé, par analogie avec la densité de probabilité D, opérateur de densité. On peut établir un lien plus étroit entre $\hat{\rho}$ et D en introduisant à la place de $\rho_{xx'}$ la matrice $R(p, x)$ dont

[1]) A condition toutefois qu'on n'ait pas sélectionné un sous-ensemble défini, par exemple, par $M = M_n$. Dans le cas d'une telle sélection, l'ensemble qui apparaît après mesure sera un ensemble pur (avec $\varphi = \varphi_n(x)$).

[2]) Nous utiliserons ici les notations correspondant à un ensemble de systèmes ne possédant qu'un seul degré de liberté x. On peut entendre par p et x la collection des impulsions et des coordonnées de toutes les particules appartenant au système considéré.

les lignes sont indexées par les impulsions et les colonnes par les coordonnées:

$$R(p, x) = \int \rho_{xx'} \frac{e^{i\frac{p(x-x')}{\hbar}}}{2\pi\hbar} dx'. \qquad (46.16)$$

On pourra écrire alors

$$\int R(p, x)\, dp = \int \rho_{xx'}\, \delta(x - x')\, dx' = w(x), \qquad (46.17)$$

$$\int R(p, x)\, dx = \int \rho_{xx'} \frac{e^{\frac{ip(x-x')}{\hbar}}}{2\pi\hbar} dx\, dx' = \rho_{pp} = w(p), \qquad (46.17')$$

où $w(x)$ et $w(p)$ sont les densités de probabilité pour la coordonnée x et l'impulsion p [1]. Ces formules sont parfaitement analogues aux formules classiques:

$$\int D(p, x)\, dp = w_{\text{cl}}(x), \quad \int D(p, x)\, dx = w_{\text{cl}}(p). \qquad (46.18)$$

En outre on démontre que la matrice $R(p, x)$ satisfait à une équation qui dans certaines conditions (champs lisses et fonction $R(p, x)$ lisse) se ramène à l'équation classique (46.15') [2]. De ce fait la quantité $R(p, x)$ est parfaitement similaire à la probabilité classique (densité de probabilité) $D(p, x)$ et on peut donc la considérer comme une généralisation de la notion de probabilité au cas de grandeurs non mesurables simultanément (« quasi-probabilité »). Quant à la quantité $\rho_{xx'}$ elle est analogue aux composantes de Fourier de la densité $D(p, x)$, c.-à-d. à la quantité

$$\Delta_{xx'} = \int D(p, x)\, e^{-i\frac{p(x-x')}{\hbar}} dp. \qquad (46.19)$$

[1]) Pour établir (46.17') on doit tenir compte de ce que

$$\int \psi^*_\alpha(x') \frac{e^{-i\frac{px'}{\hbar}}}{\sqrt{2\pi\hbar}} dx' = c^*_\alpha(p).$$

[2]) La matrice $R(p, x)$ a été introduite dans la théorie par l'auteur (cf. J. Phys. U.R.S.S., 2, 71 (1940)).

CHAPITRE VIII

THÉORIE DU MOUVEMENT DE MICROPARTICULES DANS UN CHAMP DE FORCES DÉRIVANT D'UN POTENTIEL

§ 47. Oscillateur harmonique

Nous nous proposons d'examiner dans ce chapitre quelques problèmes simples de la mécanique atomique relatifs au mouvement de particules dans des champs de forces dérivant d'un potentiel. Si les forces sont invariables dans le temps, le problème essentiel de la mécanique atomique se ramène à la détermination des états stationnaires d'un système. Dans ce cas en effet, conformément à (30.8), un état quelconque $\psi(x, t)$ peut être représenté par la superposition d'états stationnaires caractérisés par des amplitudes c_n constantes:

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n \psi_n(x, t),$$

$$\psi_n(x, t) = \psi_n(x) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}},$$

où les $\psi_n(x)$ sont les fonctions d'onde des états stationnaires et les E_n les valeurs correspondantes de l'énergie. Les fonctions d'onde $\psi_n(x)$ sont les fonctions propres de l'opérateur de l'énergie $\hat{H}$. Selon (30.4) elles se laissent déterminer de l'équation de Schrödinger pour les états stationnaires

$$\hat{H}\psi = E\psi.$$

Le problème consistant à trouver les états stationnaires est en même temps celui de la détermination du spectre d'énergie E.

L'importance toute particulière que présente ce problème pour la mécanique atomique réside en ce que, contrairement à la mécanique classique, la mécanique quantique conduit dans de nombreux cas à la quantification de l'énergie, c.-à-d. à un spectre discret de ses valeurs $E_1, E_2, \ldots, E_n, \ldots$ On désigne souvent ces valeurs sous le nom de *niveaux quantiques* ou de *niveaux énergétiques*.

Dans le cas où un système présentant un tel spectre d'énergie (par exemple, un électron faisant partie d'un atome, d'une molécule, etc.) est soumis à une action extérieure faible, ses niveaux quantifiés ne sont pas altérés (ou plus exactement ne le sont que faiblement). Cependant sous l'influence d'une action extérieure le système peut passer d'un état

énergétique à un autre, ce qui peut modifier notablement son état. Nous calculerons dans ce qui suit les probabilités de ces transitions.

Or, une détermination des valeurs permises de l'énergie nous renseignera immédiatement sur les changements possibles de l'énergie du système considéré lorsque celui-ci entre en interaction faible avec un autre système ou un champ extérieur [1]). Si les niveaux énergétiques qui ont été déterminés sont $E_1, E_2, \ldots, E_n, \ldots, E_m, \ldots$ les échanges d'énergie ne peuvent s'effectuer que par des portions égales à

$$\Delta E = E_m - E_n.$$

Considérons le cas particulier simple de mouvement d'une particule dans un champ potentiel — celui d'un oscillateur harmonique. En mécanique classique la fonction de Hamilton d'un oscillateur harmonique à une dimension s'écrit:

$$H = \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega_0^2}{2} x^2. \tag{47.1}$$

p_x est l'impulsion de la particule, μ sa masse, x l'écart par rapport à la position d'équilibre (élongation) et ω_0 la pulsation de l'oscillateur.

Remarquons que puisqu'il s'agit d'oscillations mécaniques le concept d'oscillateur harmonique est une idéalisation étant donné que l'expression de l'énergie potentielle $U = \frac{\mu\omega_0^2}{2} x^2$ suppose qu'à mesure que l'on s'écarte de la position d'équilibre, la force de rappel augmente indéfiniment. Dans tous les cas réels, à partir d'une certaine valeur de l'amplitude, on observe des déviations notables à la loi harmonique, et pour les grandes valeurs de x la force de rappel tend vers zéro (et U vers une valeur constante). Cependant lorsque les amplitudes x des oscillations sont petites on peut fort bien utiliser le concept d'oscillateur harmonique.

La théorie de l'oscillateur harmonique unidimensionnel joue un rôle important dans les applications, puisque par un choix convenable des coordonnées (« coordonnées normales »), le mouvement de tout système de particules effectuant des oscillations faibles peut être ramené au mouvement d'un ensemble d'oscillateurs indépendants [2]).

En mécanique quantique on entend par oscillateur harmonique à une dimension un système qui peut être décrit par l'opérateur de Hamilton $\hat{H}$ qui, en parfaite analogie avec (47.1), s'exprime par

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega_0^2}{2} \hat{X}^2, \tag{47.2}$$

[1]) Dans le cas où la liaison entre les systèmes est forte, nous avons affaire à un système unique. Si l'intensité du champ extérieur est forte, les niveaux d'énergie du système en sont fortement affectés. Aussi l'hypothèse d'une interaction faible est-elle essentielle.

[2]) Cf. § 109. La théorie des oscillateurs harmoniques quantiques trouve des applications importantes dans la théorie quantique du champ.

où $\hat{P}_x$ est l'opérateur de l'impulsion et $\hat{X}$ l'opérateur de la coordonnée [1]). En correspondance avec ce hamiltonien, l'équation de Schrödinger dans la représentation en « x » s'écrit pour les états stationnaires de l'oscillateur sous la forme

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{\mu\omega_0^2}{2}x^2\psi=E\psi. \tag{47.3}$$

Pour trouver une solution à cette équation, introduisons les quantités sans dimensions

$$\xi=\frac{x}{x_0}, \quad x_0=\sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega_0}}, \quad \lambda=\frac{2E}{\hbar\omega_0}. \tag{47.4}$$

En notant la différenciation par rapport à ξ par un accent (′) et en considérant ψ comme fonction de ξ nous ramenons, après quelques transformations élémentaires, l'équation (47.3) à la forme

$$\psi''+(\lambda-\xi^2)\psi=0. \tag{47.5}$$

Nous devons trouver des solutions de cette équation qui soient finies, continues et univoques dans tout l'intervalle $-\infty<\xi<+\infty$. L'équation (47.5) ne peut avoir de solutions de ce type que pour certaines valeurs du paramètre λ, à savoir

$$\lambda=2n+1, \quad n=0,1,2,3,\ldots \tag{47.6}$$

Les fonctions ψ_n correspondantes seront alors égales à

$$\psi_n(\xi)=e^{-\frac{\xi^2}{2}}H_n(\xi), \tag{47.7}$$

où $H_n(\xi)$ est le polynôme de Tchébychev-Hermite d'ordre n [2]), défini par la formule

$$H_n(\xi)=\frac{(-1)^n}{\sqrt{2^n n!\sqrt{\pi}}}e^{\xi^2}\frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n}; \tag{47.8}$$

le facteur devant e^{ξ^2} est choisi tel que la fonction $\psi_n(\xi)$ soit normée à l'unité par rapport à ξ

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_n^2(\xi)\,d\xi=\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\xi^2}H_n^2(\xi)\,d\xi=1. \tag{47.9}$$

---

[1]) On peut se demander pourquoi a-t-il fallu appeler oscillateur harmonique un système décrit par le hamiltonien (47.2)? La raison en est que le système décrit par le hamiltonien (47.2) n'émet et n'absorbe qu'une seule fréquence ω_0 (cf. § 90, A) et pour $\hbar \to 0$ se ramène au système classique décrit par la fonction de Hamilton (47.1) (cf. §§ 34, 35).

[2]) Le lecteur trouvera dans l'annexe IX toutes les précisions utiles concernant la solution de l'équation (47.5) et la condition (47.6).

Nous voyons donc qu'il suffit que ψ soit continue et finie pour que le paramètre λ n'assume que des valeurs discrètes définies par (47.6). Or selon (47.4) ce paramètre détermine les valeurs de l'énergie. Par identification de (47.4) avec (47.6), nous trouvons que les valeurs permises de l'énergie E_n sont

$$E_n = \hbar\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{47.10}$$

Cette formule montre que l'énergie E de l'oscillateur ne peut assumer que des valeurs discrètes. Le nombre n déterminant le numéro d'ordre du niveau quantique est appelé n o m b r e q u a n t i q u e p r i n c i p a l.

Finalement nous exprimerons la fonction propre appartenant à la n-ième valeur propre dans la représentation en « x » sous la forme suivante

$$\psi_n(x) = \frac{e^{-\frac{\xi^2}{2}}}{\sqrt{x_0}} H_n(\xi), \tag{47.11}$$

avec $\xi = x/x_0$.

Ces fonctions sont normées de telle sorte que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^2(x)\, dx = 1.$$

Nous attirons l'attention du lecteur sur la parité des fonctions d'onde de l'oscillateur. Les formules (47.11) et (47.8) montrent clairement que la parité des états de l'oscillateur est déterminée par la parité du nombre quantique principal n.

A l'aide des formules (47.7) et (47.8) écrivons quelques fonctions propres de la forme (47.11):

$$\psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{x_0\sqrt{\pi}}} e^{-x^2/2x_0^2}, \quad n = 0, \tag{47.12}$$

$$\psi_1(x) = \frac{1}{\sqrt{2x_0\sqrt{\pi}}} e^{-x^2/2x_0^2} \cdot 2 \cdot \frac{x}{x_0}, \quad n = 1, \tag{47.12'}$$

$$\psi_2(x) = \frac{1}{\sqrt{2^2 \cdot 2x_0\sqrt{\pi}}} e^{-x^2/2x_0^2}\left(4\frac{x^2}{x_0^2} - 2\right), \quad n = 2. \tag{47.12''}$$

La première de ces fonctions ne s'annule en aucun point (sauf pour $x = \pm\infty$). La deuxième s'annule pour $x = 0$. Nous appellerons n œ u d tout point où la fonction d'onde devient nulle. La troisième fonction devient nulle pour $x = \pm \frac{x_0}{\sqrt{2}}$ et présente donc deux nœuds. Nous remarquons que le nombre de nœuds est égal au numéro n de la fonction. Cette

propriété reste valable quel que soit n [1]). *Le nombre quantique principal est donc égal au nombre de nœuds de la fonction propre.* Ces différentes fonctions d'onde sont représentées fig. 23, *a*. L'allure générale des fonctions $\psi_n(x)$ est analogue à celle de la fonction $U_n(x)$ représentant les oscillations d'une corde fixée aux deux extrémités. On a représenté à titre de comparaison fig. 23, *b* la fonction $U_n(x)$ pour le ton fonda-

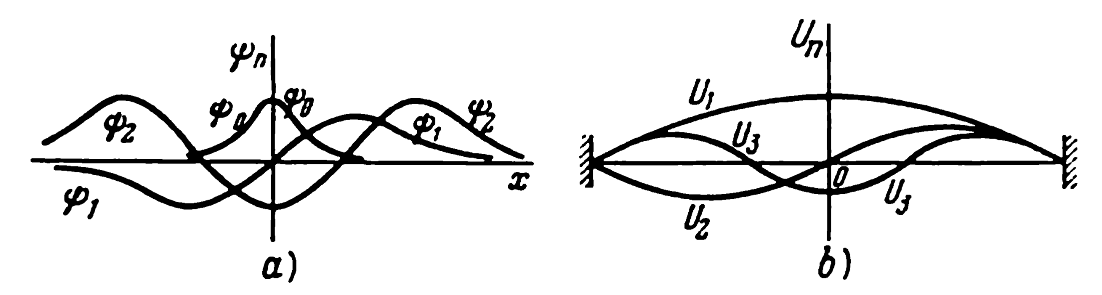


Fig. 23. Fonctions d'onde:
a) fonctions d'onde d'un oscillateur pour $n = 0, 1, 2$; *b*) oscillations d'une corde fixée aux deux extrémités: U_1 ton fondamental, U_2, U_3 les deux premiers harmoniques

mental ($n = 0$), le premier harmonique ($n = 1$) et le deuxième harmonique ($n = 2$).

La similitude que l'on décèle entre les oscillations d'une corde et celles de la fonction d'onde d'un oscillateur n'est nullement fortuite. Elle tient à deux circonstances. En premier lieu on a affaire dans les deux cas à des problèmes unidimensionnels. En second lieu les oscillations d'une corde sont des oscillations propres. Selon le théorème général sur les nœuds de fonctions propres (voir note en bas de la page), le nombre de nœuds de la fonction $\psi_n(x)$ doit être le même que celui de la fonction $U_n(x)$.

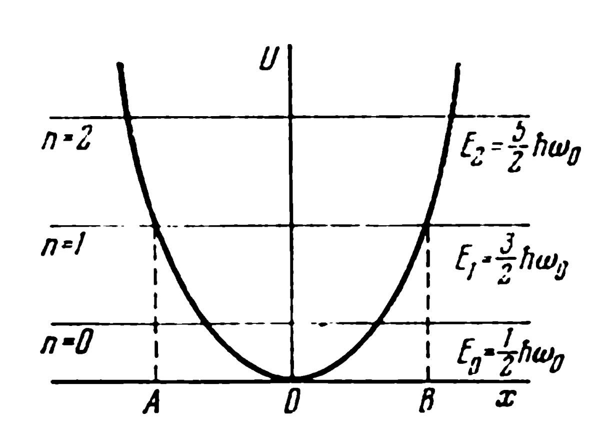


Fig. 24. Diagramme des niveaux quantiques E_n et de l'énergie potentielle $U(x)$ d'un oscillateur harmonique

Pour nous faire une idée plus précise sur les états quantiques de l'oscillateur nous avons représenté fig. 24 la fonction d'énergie potentielle de l'oscillateur

$$U(x) = \frac{\mu\omega_0^2}{2} x^2.$$

On porte en ordonnées l'énergie potentielle, et en abscisses les élongations x; les droites horizontales représentent sur la figure les positions des niveaux énergétiques E_n (47.10) correspondant à différentes valeurs de

[1]) Le numéro de la fonction propre est toujours égal au nombre de nœuds. La démonstration générale de ce théorème est donnée dans l'ouvrage de R. Courant et D. Hilbert, *Methods of mathematical physics*.

n. Les diagrammes de cette sorte où sont représentés en même temps le spectre énergétique et l'énergie potentielle sont d'un emploi assez courant. Ils permettent de faire une comparaison simple du comportement quantique et du mouvement classique. Considérons par exemple le niveau E_1. Selon la mécanique classique, une particule d'énergie E_1 ne pourrait se trouver que dans la région AB. En effet les points A et B sont les points où l'énergie potentielle est égale à l'énergie totale du système. En ces points l'énergie cinétique T est nulle puisque

$$E = T + U, \quad T = E - U. \tag{47.13}$$

Les points A et B sont appelés *points de retour*. Il est clair que $OA = OB$ est l'amplitude d'oscillation de la particule d'énergie E_1.

Calculons selon la mécanique classique la probabilité $w(x)\,dx$ de présence d'une particule dans la région comprise entre x et $x + dx$. Cette probabilité est proportionnelle au temps dt nécessaire pour que la particule parcoure le segment dx. Si la période d'oscillation est $T = 2\pi/\omega_0$, nous pouvons poser

$$w_{cl}(x)\,dx = \frac{dt}{T} = \frac{\omega_0}{2\pi}\,\frac{dx}{v}, \tag{47.14}$$

où v est la vitesse de la particule. Exprimons v en fonction de x; nous avons

$$x = a \sin \omega_0 t, \tag{47.15}$$

où a est l'amplitude des oscillations

$$a = \sqrt{\frac{2E}{\mu\omega_0^2}}.$$

On tire de (47.15)

$$v = a\omega_0 \cos \omega_0 t, \tag{47.16}$$

et

$$v = a\omega_0 \sqrt{1 - \frac{x^2}{a^2}}. \tag{47.17}$$

Il s'ensuit que

$$w_{cl}(x)\,dx = \frac{1}{2\pi a}\,\frac{dx}{\sqrt{1 - \frac{x^2}{a^2}}}, \quad -a \leqslant x \leqslant +a. \tag{47.18}$$

Cette probabilité est représentée fig. 25. Comme on pouvait s'y attendre la plus grande probabilité correspond aux points de retour A et B.

La probabilité de présence d'une particule dans la région x, $x + dx$, selon la mécanique quantique est (pour $n = 1$)

$$w_{qu}(x)\,dx = \psi_1^2(x)\,dx,$$

ψ_1 doit être prise dans (47.12′), ce qui donne

$$w_{qu}(x)\,dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\, e^{-x^2/x_0^2}\, \frac{x^2}{x_0^2}\, \frac{dx}{x_0}. \tag{47.19}$$

Le graphique de cette dépendance est également représenté sur la fig. 25. On voit que la probabilité quantique présente, elle aussi, des maximums à proximité des points limites classiques $\left(\text{pour } E_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega_0,\ OA = OB = \sqrt{\frac{2\hbar}{\mu\omega_0}},\ \text{tandis que } OA' = OB' = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega_0}}\right)$, mais à la différence du calcul classique, la probabilité de présence d'une particule est différente de zéro même au-delà des points limites. Cependant ce résultat ne comporte aucune contradiction puisque l'égalité (47.13) n'est pas valable en mécanique quantique car l'énergie cinétique T et l'énergie potentielle U *ne sont pas susceptibles d'être mesurées simultanément.*

La différence entre le comportement classique et le comportement quantique se révèle avec le plus de force lorsqu'on considère l'état de plus petite énergie. Selon la théorie classique la plus petite énergie que peut avoir un oscillateur est $E = 0$, ce qui correspond à une particule se trouvant au repos dans sa position d'équilibre. L'évolution de la probabilité

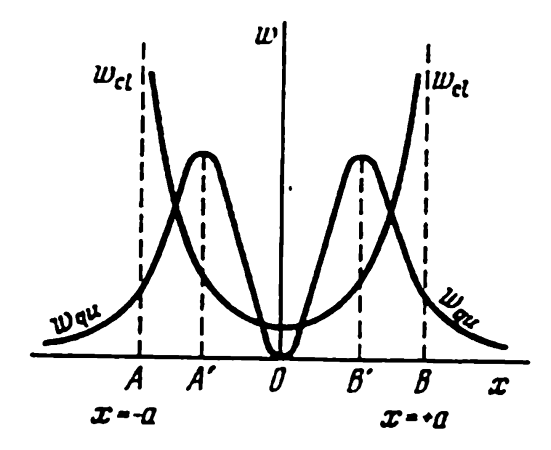


Fig. 25. Comparaison de la probabilité quantique et de la probabilité classique de présence d'une particule (pour $n = 1$).

A, B points de rebroussement, *A′, B′* positions des maximums

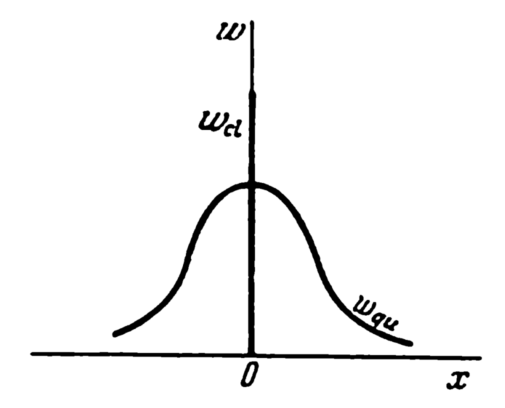


Fig. 26. Probabilités classique et quantique de l'état d'énergie minimum E_0 d'un oscillateur

$w_{cl}(x)$ se présente comme indique fig. 26: elle est partout nulle, sauf au point $x = 0$. Selon la théorie quantique l'énergie minimum d'un oscillateur vaut

$$E_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2},$$

et on l'appelle énergie au point zéro. La probabilité $w_{qu}(x)$ est dans ce cas égale à

$$w_{qu}(x) = \psi_0^2(x) = \frac{1}{x_0\sqrt{\pi}} e^{-x^2/x_0^2},$$

$w_{qu}(x)$ est également représentée fig. 26. Examinons plus en détail les propriétés de l'énergie au point zéro. Il est évident que cette énergie résiduelle ne peut être extraite de l'oscillateur puisque par essence elle représente le minimum d'énergie que peut et doit posséder un oscillateur. On ne pourrait la réduire qu'en modifiant l'oscillateur lui-même, notamment en diminuant la pulsation ω_0, ce qui revient à faire varier son coefficient d'élasticité. L'existence d'une énergie résiduelle au point zéro est une manifestation typique du comportement des systèmes quantiques et résulte directement de la relation d'incertitude

$$\overline{(\Delta p)^2} \cdot \overline{(\Delta x)^2} \geqslant \frac{\hbar^2}{4}. \tag{47.20}$$

Effectivement les valeurs moyennes $\bar{p}$ et $\bar{x}$ sont nulles dans le cas d'un état d'une énergie déterminée:

$$\bar{x} = \int \psi_n x \psi_n \, dx = \int \psi_n^2 x \, dx = 0 \tag{47.21}$$

(ceci résulte du caractère impair de la fonction sous le signe intégrale),

$$\bar{p} = \int \psi_n \hat{P}_x \psi_n \, dx = -i\hbar \int \psi_n \frac{\partial \psi_n}{\partial x} dx = \left[-\frac{i\hbar}{2} \psi_n^2(x) \right]_{-\infty}^{+\infty} = 0. \tag{47.22}$$

De ce fait la relation d'incertitude s'écrit pour un oscillateur sous la forme

$$\overline{p^2} \cdot \overline{x^2} \geqslant \frac{\hbar^2}{4}. \tag{47.20'}$$

Mais d'un autre côté, l'énergie moyenne de l'oscillateur vaut

$$\bar{E} = \frac{\overline{p^2}}{2\mu} + \frac{\mu\omega_0^2}{2} \overline{x^2}. \tag{47.23}$$

En comparant (47.20') et (47.23) on voit aussitôt qu'*en faisant diminuer l'énergie potentielle nous provoquons un accroissement de l'énergie cinétique et inversement*. L'état ayant la plus petite énergie potentielle $\bar{U} = 0$ est l'état possédant une énergie cinétique infiniment grande $\bar{T} = \infty$. En combinant (47.20') et (47.23) on obtient

$$\bar{E} \geqslant \frac{\overline{p^2}}{2\mu} + \frac{\mu\omega_0^2 \hbar^2}{8\overline{p^2}}. \tag{47.24}$$

On en tire aisément la valeur minimum de $\bar{E}$; en posant

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial (\overline{p^2})} = 0$$

il vient

$$\min \bar{E} \geqslant \frac{\hbar\omega_0}{2}, \tag{47.25}$$

ce qui veut dire que l'*énergie au point zéro est bien la plus petite valeur de l'énergie compatible avec la relation d'incertitude.*

En qualité d'exemple de particules effectuant des oscillations de faible amplitude on peut citer les atomes faisant partie d'une molécule ou d'un corps solide. L'existence d'une énergie au point zéro et d'oscillations atomiques correspondantes peut être démontrée expérimentalement par observation de la diffusion de la lumière par les corps cristallins. La diffusion de la lumière est déterminée par les oscillations des atomes; selon la théorie classique à mesure que la température s'abaisse, l'amplitude des oscillations doit décroître indéfiniment et la diffusion de la lumière doit donc en fin de compte disparaître. Or l'expérience montre que l'intensité de la diffusion tend vers une certaine valeur limite lorsque la température baisse, ce qui signifie que même au zéro absolu les oscillations des atomes subsistent. Ce fait expérimental confirme l'existence des oscillations au point zéro.

§ 48. Etude de l'oscillateur dans la représentation en énergie

Considérons la représentation où on adopte en qualité de variable indépendante l'énergie E de l'oscillateur. Dans cette représentation l'opérateur de l'énergie totale $\hat{H}$ est une matrice diagonale dont les éléments sont

$$H_{mn} = E_n \delta_{mn}, \tag{48.1}$$

et d'après (47.10)

$$\hat{H} = \begin{vmatrix} \frac{\hbar\omega_0}{2} & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \frac{3}{2}\hbar\omega_0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \frac{5}{2}\hbar\omega_0 & 0 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix}. \tag{48.2}$$

Tout état de l'oscillateur $\psi(x, t)$ peut être représenté par une superposition d'états stationnaires (cf. § 30):

$$\psi(x, t) = \sum c_n(0)\, \psi_n(x)\, e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} = \sum_n c_n(t)\, \psi_n(x), \tag{48.3}$$

$\psi_n(x)$ étant donné par la formule (47.11) et E_n par la formule (47.10). L'ensemble de tous les c_n constitue la fonction d'onde dans la représentation en « énergie ». La probabilité de trouver dans l'état $\psi(x, t)$ une valeur E_n de l'énergie vaut

$$w(E_n) = |c_n(t)|^2 = |c_n(0)|^2. \tag{48.4}$$

Cette probabilité est indépendante du temps, puisque l'énergie est l'intégrale de mouvement.

Calculons l'opérateur de la coordonnée $\hat{X}$ dans la représentation en « E ». D'après la théorie générale il doit pouvoir être représenté par une matrice d'éléments

$$x_{mn} = \int \psi_m^* x \psi_n \, dx. \tag{48.5}$$

En y portant les expressions de ψ_m et ψ_n (47.7):

$$x_{mn} = x_0 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_m(\xi) \xi H_n(\xi) \, d\xi, \quad x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega_0}}. \tag{48.6}$$

Cette intégrale peut être calculée

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_m \xi H_n d\xi = \begin{cases} \sqrt{\dfrac{n}{2}} & \text{pour } m = n - 1, \\ \sqrt{\dfrac{n+1}{2}} & \text{pour } m = n + 1, \\ 0 & \text{dans tous les autres cas.} \end{cases} \tag{48.7}$$

Disposant de ces résultats nous pouvons écrire (48.6), en utilisant le symbole δ_{mn}, sous la forme suivante

$$x_{mn} = x_0 \left(\sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{n-1, m} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{n+1, m} \right). \tag{48.8}$$

Ecrivons la matrice x. Il s'ensuit de (48.8) que ne sont différents de zéro que les éléments voisins de la diagonale principale:

$$x = x_0 \begin{vmatrix} 0 & \sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & \sqrt{\frac{2}{2}} & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{\frac{2}{2}} & 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix}. \tag{48.9}$$

Dans la représentation de Heisenberg les éléments de matrice de l'opérateur $\hat{X}$ seront égaux à (cf. (42.12)):

$$x_{mn}(t) = x_{mn}\, e^{i\omega_{mn}t} \tag{48.10}$$

avec

$$\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar} = \omega_0 (m - n). \tag{48.11}$$

Comme $x_{mn} \neq 0$ seulement pour $m = n \pm 1$, tous les éléments de matrice de la coordonnée de l'oscillateur oscillent à une seule et même fréquence qui est la fréquence propre ω_0 de l'oscillateur.

Calculons maintenant la valeur moyenne de la coordonnée $\bar{x}$ de l'oscillateur pour un état arbitraire de celui-ci. D'après la formule générale (41.2) nous avons

$$\overline{x(t)} = \sum_m \sum_n c_m^*(t)\, x_{mn} c_n(t) = \sum_m \sum_n c_m^*(0)\, x_{mn}(t)\, c_n(0). \tag{48.12}$$

D'après ce que nous savons des éléments de matrice $x_{mn}(t)$ la valeur moyenne $\bar{x}$ sera une fonction harmonique du temps, de fréquence ω_0. Autrement dit, $\bar{x}$ varie en fonction du temps comme le fait la coordonnée d'un oscillateur classique [1]):

$$\overline{x(t)} = a \cos(\omega_0 t + \varphi), \tag{48.13}$$

a est l'amplitude et φ la phase.

La matrice de l'opérateur d'impulsion dans la représentation en « E » peut être déterminée en calculant les intégrales:

$$p_{mn} = \int \psi_m^* P_x \psi_n \, dx = -i\hbar \int \psi_m^* \frac{d\psi_n}{dx}\, dx, \tag{48.14}$$

ou plus simplement encore à partir des équations de mouvement quantiques. D'après ces équations

$$\hat{P} = \mu \frac{d\hat{X}}{dt}, \tag{48.15}$$

c.-à-d.

$$p_{mn} = \mu \left(\frac{d\hat{X}}{dt}\right)_{mn}. \tag{48.16}$$

---

[1]) Nous pouvons arriver directement à ce même résultat en appliquant le théorème d'Ehrenfest. Dans le cas d'un oscillateur l'équation (34.1) s'écrit

$$\mu \frac{d^2\bar{x}}{dt^2} = -\mu\omega_0^2 \bar{x},$$

et en intégrant on trouve

$$\bar{x} = a \cos(\omega_0 t + \varphi).$$

En appliquant la formule (42.11) nous avons

$$p_{mn} = i\omega_{mn}\,\mu x_{mn}, \tag{48.17}$$

que l'on écrit

$$p_{mn} = i\mu\omega_0\,(m - n)\,x_{mn}. \tag{48.18}$$

Il est clair que le calcul de l'intégrale (48.14) fournit le même résultat.

§ 49. Mouvement dans le champ d'une force centrale

Le champ créé par une force centrale présente la propriété que l'énergie potentielle qu'acquiert une particule soumise à l'action de ce champ ne dépend que de sa distance r à un point central (centre de force). Les lois de mouvement dans un tel champ constituent la base de la mécanique de l'atome puisque la solution du problème du mouvement des électrons au sein de l'atome se fonde pour une bonne part sur les résultats relatifs au mouvement d'une seule particule dans le champ d'une force centrale.

Désignons par $U(r)$ l'énergie potentielle d'une particule; l'opérateur de l'énergie totale $\hat{H}$ (33.12) peut s'écrire alors

$$\hat{H} = \hat{T}_r + \frac{\hat{M}^2}{2\mu r^2} + U(r), \tag{49.1}$$

où $\hat{M}^2$ est l'opérateur du carré du moment cinétique et $\hat{T}_r$ l'opérateur de l'énergie cinétique pour le cas d'un mouvement radial.

Il s'ensuit de la théorie générale des intégrales de mouvement (§ 33) que dans le cas d'une force centrale les intégrales de mouvement seront données d'une part par l'énergie totale E, et d'autre part par le moment cinétique (c.-à-d. M^2, M_x, M_y, M_z). Nous nous proposons de déterminer les états stationnaires d'une particule se déplaçant dans le champ $U(r)$.

Dans le cas considéré l'équation de Schrödinger pour les états stationnaires est de la forme

$$\hat{T}_r\psi + \frac{\hat{M}^2}{2\mu r^2}\,\psi + U(r)\,\psi = E\psi. \tag{49.2}$$

Il est tout indiqué de chercher la fonction d'onde ψ sous forme d'une fonction des coordonnées sphériques r, θ, φ. Nous devons obtenir des solutions ψ de l'équation (49.2), telles que dans tout le domaine de variation des variables r, θ, φ ($0 \leqslant r \leqslant \infty$, $0 \leqslant \theta \leqslant \pi$, $0 \leqslant \varphi \leqslant 2\pi$) elles soient univoques, continues et finies. Comme les opérateurs $\hat{H}$ et $\hat{M}^2$ sont commutables, ils doivent avoir des fonctions propres communes, et ceci nous permet d'écrire une deuxième équation en ψ:

$$\hat{M}^2\,\psi = M^2\psi. \tag{49.3}$$

D'après les données du § 25 les valeurs propres de $\hat{M}^2$ sont égales à $\hbar^2 l(l+1)$; nous pouvons donc substituer dans (49.2) la quantité $\hbar^2 l(l+1)\psi$ à $\hat{M}^2\psi$, ce qui nous donne

$$\hat{T}_r \psi + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}\psi + U(r)\psi = E\psi. \quad (49.3')$$

Cette équation ne comporte qu'une seule variable explicite r. En posant

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\, Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (49.4)$$

où $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ est la fonction propre de l'opérateur $\hat{M}^2$, nous arrivons à satisfaire simultanément aux équations (49.3) et (49.3'), à condition toutefois que la fonction $R(r)$ satisfasse à l'équation

$$\hat{T}_r R + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} R + U(r) R = ER. \quad (49.5)$$

Cette dernière équation s'obtient en divisant (49.3') par Y_{lm}, et nous la désignerons sous le nom d'équation de Schrödinger de la fonction radiale $R(r)$.

Rappelons (cf. § 25) que les fonctions Y_{lm} sont aussi les fonctions propres de l'une des projections du moment cinétique, dans le cas de notre choix des coordonnées de la projection M_z. De ce fait dans le cas du champ d'une force centrale l'énergie totale, le carré du moment cinétique et la projection du moment cinétique sur un axe OZ arbitrairement choisi sont des grandeurs pouvant être, toutes les trois, mesurées en même temps.

Les valeurs possibles de l'énergie E se laissent déterminer à partir de l'équation (49.5) et dépendent donc de la forme de la fonction $U(r)$. Elles peuvent dépendre aussi de la valeur du moment cinétique M^2 (par l'intermédiaire de la valeur de l), mais elles sont indépendantes de la projection M_z du moment cinétique (et donc du nombre m), et ce, parce que M_z ne figure pas dans l'équation (49.5). Cela tient à ce qu'ayant affaire à un champ de symétrie centrale toutes les directions spatiales sont physiquement équivalentes, et l'énergie ne peut donc dépendre de l'orientation dans l'espace du moment cinétique. En vue des développements ultérieurs nous devons préciser la forme de la fonction $U(r)$.

Quel que soit le système physique réel, l'interaction à une distance infiniment grande est infiniment faible. Cela signifie que pour $r \to \infty$, l'énergie potentielle tend asymptotiquement vers une valeur constante,

$$U(r)_{r\to\infty} = \text{const} = C, \quad (49.6)$$

où C est une constante arbitraire, dont la valeur définit le niveau de l'énergie potentielle à l'infini.

Nous verrons dans ce qui suit que la forme de la solution de l'équation (49.5) est différente selon que l'énergie totale E est plus grande ou plus petite que l'énergie potentielle à l'infini (C). Or, puisque C est une

constante arbitraire, on posera qu'elle est égale à zéro dans tous les cas, sauf exceptions, ce qui nous permet de traiter deux cas: $E > 0$ et $E < 0$.

Déterminons encore la forme de la fonction $U(r)$ à proximité immédiate du centre de forces ($r \to 0$). Nous admettrons qu'en $r = 0$ se situe un pôle de la fonction, qui est d'un ordre de grandeur inférieur à 2

$$U(r)_{r\to 0} = \frac{A}{r^\alpha}, \quad \alpha < 2. \tag{49.7}$$

Nos hypothèses relatives à la forme de $U(r)$ permettent d'embrasser un grand nombre de problèmes de la mécanique de l'atome. Ainsi, par exemple, dans le problème du mouvement d'un électron de valence dans un atome, il s'agit du mouvement d'un électron donné dans le champ créé par le noyau lorsque celui-ci est entouré d'électrons se trouvant plus près du noyau que l'électron considéré.

Lorsque les distances en cause sont petites, l'influence de ces couches électroniques est négligeable, car le seul champ important est le champ coulombien du noyau atomique. L'énergie potentielle d'un électron soumis à l'action d'un champ coulombien est de la forme A/r et appartient donc à la classe (49.7). Dans le cas d'une interaction à petite distance de deux atomes, la force d'interaction la plus importante est celle de la répulsion mutuelle des noyaux atomiques obéissant à la loi de Coulomb, et l'énergie potentielle est là encore de la forme A/r. Dans ces deux exemples U présente en $r = 0$ un pôle du premier ordre.

Afin de pouvoir procéder à une étude de la solution de l'équation (49.5) supposons que cette solution soit de la forme

$$R(r) = \frac{u(r)}{r}. \tag{49.8}$$

En portant cette expression de R dans (49.5) et en remarquant que d'après (26.7) on a

$$\hat{T}_r R = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{d^2u}{dr^2}, \tag{49.9}$$

nous arrivons à l'équation en u suivante:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}u + Uu = Eu. \tag{49.10}$$

Considérons tout d'abord les solutions asymptotiques de cette équation lorsque $r \to \infty$. Comme on peut négliger pour les grandes valeurs de r les termes en $1/r^2$ et $U(r)$ (puisque nous avons posé C dans (49.6) égale à zéro) nous obtenons une équation très simple

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dr^2} = Eu. \tag{49.11}$$

En introduisant les notations

$$k^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2} \quad \text{pour } E > 0 \quad \text{et} \quad \lambda^2 = -\frac{2\mu E}{\hbar^2} \quad \text{pour } E < 0, \tag{49.12}$$

nous obtenons la solution générale de (49.11) sous la forme suivante

$$u = C_1 e^{ikr} + C_2 e^{-ikr}, \quad E > 0, \tag{49.13}$$

$$u = C_1 e^{-\lambda r} + C_2 e^{\lambda r}, \quad E < 0, \tag{49.14}$$

où C_1 et C_2 sont des constantes arbitraires. D'après (49.8) la solution asymptotique de (49.5) doit être de la forme

$$R = C_1 \frac{e^{ikr}}{r} + C_2 \frac{e^{-ikr}}{r}, \quad E > 0, \tag{49.15}$$

$$R = C_1 \frac{e^{-\lambda r}}{r} + C_2 \frac{e^{\lambda r}}{r}, \quad E < 0. \tag{49.16}$$

Dans le premier cas avec $E > 0$, la solution R est finie et continue quelles que soient les valeurs des constantes. On peut constater que cette solution se présente comme la superposition d'ondes sphériques convergentes et divergentes. Dans ce cas la probabilité de présence d'une particule ne s'annule pas même pour de grandes valeurs de r. Effectivement la probabilité de présence d'une particule entre r et $r + dr$ est proportionnelle à $|R|^2$ et au volume d'un anneau sphérique $4\pi r^2 dr$ [1])

$$w(r)\, dr \approx |R|^2 4\pi r^2\, dr = 4\pi |C_1 e^{ikr} + C_2 e^{-ikr}|^2\, dr.$$

Ces états correspondent à des orbites apériodiques de la mécanique classique, lorsque la particule arrive de l'infini vers le centre de forces, puis s'en éloigne à nouveau à l'infini. Comme l'état considéré est un état stationnaire, le flux de particules qui arrivent doit être égal au flux de particules qui s'éloignent du centre de forces. Cela signifie que les amplitudes C_1 et C_2 des ondes qui viennent et qui partent sont égales en module. Si on pose $C_1 = \frac{1}{2i} A e^{i\alpha}$ et $C_2 = -\frac{1}{2i} A e^{-i\alpha}$, où A *et* α sont des quantités réelles, la solution asymptotique (49.15) peut s'écrire

$$R = A \frac{\sin(kr + \alpha)}{r}, \tag{49.16'}$$

ce qui correspond à une onde sphérique stationnaire.

La situation est toute autre si $E < 0$. On doit poser dans ce cas $C_2 = 0$, sinon $R \to \infty$ lorsque $r \to \infty$. La solution convenable sera telle que

$$R = C_1 \frac{e^{-\lambda r}}{r}. \tag{49.16''}$$

---

[1]) Il n'est légitime de négliger dans (49.10) l'énergie potentielle $U(r)$, ainsi que nous l'avons fait, que si pour $r \to \infty$ $U(r)$ tend vers zéro plus vite que $1/r$. Dans le cas d'un champ coulombien $U(r)_{r\to\infty} = B/r$, les deux solutions asymptotiques (49.15) et (49.16) deviennent quelque peu différentes, mais pas au point d'invalider tous nos raisonnements ultérieurs.

Pour ces états on a

$$w(r)\,dr \approx 4\pi\,|C_1|^2\,e^{-2\lambda r}\,dr,$$

de sorte que lorsque r devient grand $w(r) \to 0$, ce qui signifie qu'on ne saurait trouver la particule qu'à proximité du centre de forces. *Ces états correspondent aux orbites périodiques de la mécanique classique*, lorsque la particule se meut autour du centre de forces.

Examinons maintenant le comportement de nos solutions au voisinage du centre de forces ($r \to 0$). Nous chercherons $u(r)$ sous forme d'une série de puissance

$$u(r) = r^{\gamma}(1 + a_1 r + a_2 r^2 + \ldots). \qquad (49.17)$$

Portons cette expression de u dans (49.10). La plus petite puissance de r sera alors $r^{\gamma-2}$ ou $r^{\gamma-\alpha}$; si $\alpha < 2$ la puissance la plus petite est $r^{\gamma-2}$. Le terme en $r^{\gamma-2}$ sera le plus grand de tous les termes (lorsque $r \to 0$); aussi, négligeant les quantités d'ordres supérieurs, nous obtenons que le résultat de la substitution de (49.17) dans (49.10) est

$$[\gamma(\gamma - 1) - l(l + 1)]r^{\gamma-2} + \text{termes d'ordres supérieurs} = 0. \qquad (49.18)$$

Pour que cette égalité soit une identité pour toutes les valeurs infiniment petites de r, il faut que

$$\gamma(\gamma - 1) = l(l + 1). \qquad (49.19)$$

Il s'ensuit que

$$\gamma = l + 1 \quad \text{ou} \quad \gamma = -l. \qquad (49.20)$$

Par conséquent lorsque $r \to 0$, la solution R égale à u/r est de la forme

$$R = C_1' r^l (1 + a_1 r + a_2 r^2 + \ldots) + C_2' r^{-l-1}(1 + a_1' r + a_2' r^2 + \ldots), \qquad (49.21)$$

où C_1' et C_2' sont des constantes arbitraires.

Afin que la fonction reste finie il faut poser $C_2' = 0$. Nous arrivons ainsi à la conclusion que la fonction propre R s'exprime pour r petit par

$$R = C_1' r^l (1 + a_1 r + a_2 r^2 + \ldots). \qquad (49.22)$$

Lorsque $r \to \infty$ cette solution particulière se ramène soit à (49.15) (pour $E > 0$), soit à (49.16) (pour $E < 0$). En posant $C_2' = 0$, nous choisissons la solution particulière de l'équation (49.10). De ce fait le rapport des coefficients C_1 et C_2 figurant dans (49.15) et (49.16) sera parfaitement déterminé (les valeurs absolues de ces coefficients importent peu, puisque l'équation (49.10) est homogène). Ce rapport ne dépend donc que des paramètres de l'équation (49.10), notamment de E. En conséquence avec $C_2' = 0$, on a

$$\frac{C_2}{C_1} = f(E), \qquad (49.23)$$

où f est une certaine fonction de E, qui dépend de la forme de l'équation (49.15), c.-à-d. de $U(r)$.

Si l'énergie de la particule $E > 0$, les deux solutions particulières

(49.13) sont finies et donc, quel que soit le rapport C_2/C_1, la solution (49.15) est une solution acceptable, même pour la valeur de C_2/C_1 qui satisfait à la condition $C_2' = 0$. Aussi n'est-il plus nécessaire d'imposer aucune limitation nouvelle à la valeur du rapport C_2/C_1 [1]). Quant au paramètre E il peut prendre toute valeur que l'on veut. Il en résulte que si $E > 0$, l'énergie ne sera pas quantifiée et pourra prendre toute valeur comprise entre 0 et $+\infty$.

Nous constatons ainsi que *pour $E > 0$ nous avons affaire à un spectre continu de l'énergie*. La situation est différente lorsque $E < 0$. En imposant que la fonction R soit finie en passant par zéro ($C_2' = 0$), on n'impose pas que $C_2 = 0$, de sorte que dans le cas général, R ayant une valeur finie au zéro, la solution croîtra indéfiniment à l'infini. Pour que les solutions restent bornées même à l'infini, on doit imposer que $C_2 = 0$. Or ce faisant, nous limitons le nombre des valeurs possibles de l'énergie E, puisque dans ce cas il s'ensuit de (49.23) que

$$\frac{C_2}{C_1} = f(E) = 0. \tag{49.24}$$

Cette fonction de E est une certaine équation transcendante, dont les racines

$$E = E_1, E_2, \ldots, E_n, \ldots \tag{49.25}$$

seront les valeurs propres de l'opérateur de l'énergie, puisque ce n'est que pour ces valeurs de E que la solution R reste finie pour $r = 0$ et pour $r = \infty$. Il s'ensuit qu'avec $E < 0$, on obtient un spectre discret de valeurs

---

[1]) C'est précisément en imposant que $C_2' = 0$ qu'on arrive à l'expression asymptotique de R (49.15). En posant $C_2' = 0$, nous sélectionnons par cela même une expression de ψ ne présentant aucune singularité au point zéro. Aussi l'équation de conservation de $\psi^*\psi$ (29.7) restera valable (voir aussi annexe VIII). On tire de (29.7) pour les états stationnaires

$$\int J_N \, dS = 0$$

pour n'importe quelle surface fermée. Prenons, par exemple, la surface d'une sphère dont le centre occupe le point zéro. On aura alors $J_N = J_r$. On tire de (29.5) et (49.4):

$$J_r = \frac{i\hbar}{2}\left\{\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial r} - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial r}\right\} = \frac{i\hbar}{2} Y_{lm} Y_{lm}^* \left\{R \frac{\partial R^*}{\partial r} - R^* \frac{\partial R}{\partial r}\right\}.$$

En portant cette expression dans l'équation précédente et en remarquant que

$$dS = r^2 \, d\Omega, \quad \int Y_{lm} Y_{lm}^* \, d\Omega = 1,$$

on obtient

$$R \frac{\partial R^*}{\partial r} = R^* \frac{\partial R}{\partial r}.$$

On se rend aisément compte que cette égalité cesse d'être valable si $|C_1| \neq |C_2|$.

permises de l'énergie. Nous obtenons dans ce cas un *système de niveaux quantiques* (49.25).

Examinons maintenant plus en détail quelques types d'énergie potentielle $U(r)$. Nous admettrons dans tous les cas que pour $r = 0$ l'énergie potentielle présente un pôle (s'il existe) situé plus bas que $1/r^2$. Nous convien-

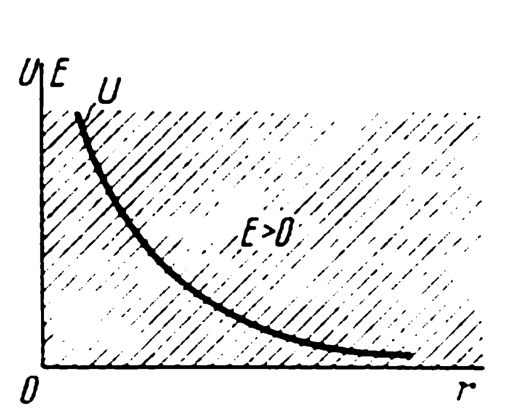


Fig. 27. Variation avec r de l'énergie potentielle dans le cas d'une répulsion.

Le spectre énergétique $E > 0$ est continu

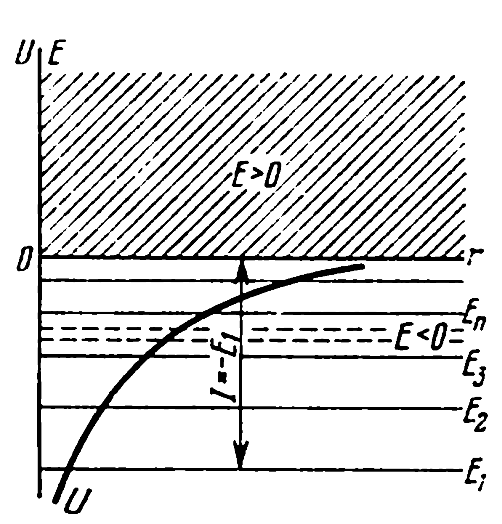


Fig. 28. Variation avec r de l'énergie potentielle dans le cas d'une attraction.

Pour $E > 0$ le spectre énergétique est continu; pour $E < 0$ le spectre est constitué par des niveaux discrets $E_1, E_2, \ldots, E_n$. I est l'énergie d'ionisation

drons qu'à l'infini l'énergie potentielle est nulle. La fig. 27 représente la variation de l'énergie potentielle U en fonction de la distance r pour le cas où la particule est soumise à une force de répulsion. Dans ce cas l'énergie totale de la particule est positive[1]). Lorsque $E > 0$ le spectre énergétique est continu, et par conséquent dans le cas de forces de répulsion l'énergie peut prendre toutes les valeurs comprises entre 0 et $+\infty$. Le résultat est représenté sur la figure par la zone hachurée. La fig. 28 représente l'énergie potentielle dans le cas de forces d'attraction. On doit envisager alors deux cas différents: $E > 0$ et $E < 0$. Dans le premier de ces cas le spectre d'énergie sera continu (région hachurée sur la figure), et dans le second nous obtenons un spectre de valeurs discrètes $E_1, E_2, \ldots, E_n$. Ces niveaux quantiques sont représentés sur la fig. 28 par des lignes hori-

[1]) En mécanique classique ce résultat découle de ce que l'énergie cinétique $T > 0$, de sorte que si $U > 0$, $E > 0$. La même situation se retrouve en mécanique quantique:

$$E = \frac{1}{2\mu}\int \psi^* \hat{p}^2 \psi \, dv + \int \psi^* U \psi \, dv.$$

Le premier terme du second membre représente l'énergie cinétique et ne peut être que positif, puisque sont positives les valeurs propres de l'opérateur $\hat{p}^2$. Donc, si $U > 0$, $E > 0$.

zontales. Ce spectre d'énergie comportant une partie continue et une partie discrète est précisément le spectre énergétique propre à un électron en interaction avec un noyau atomique ou avec un ion positif (force d'attraction obéissant à la loi de Coulomb).

Nous avons déjà mentionné ci-dessus que les niveaux discrets correspondent au mouvement d'un électron au sein d'un atome (la probabilité de présence de l'électron à grande distance de l'atome est indéfiniment faible). Quant au spectre continu, il correspond à un atome ionisé, puisque l'électron peut se trouver dans ce cas aussi loin que l'on veut de l'atome. L'énergie requise pour provoquer l'ionisation, dit travail d'ionisation I, se laisse aisément déduire du diagramme énergétique de la fig. 28. En effet dans un atome se trouvant à l'état normal, c.-à-d. non excité, l'énergie de l'électron est E_1. Pour que l'atome devienne ionisé il faut que l'énergie de son électron soit plus grande que zéro, et par conséquent le plus petit travail qui doit être dépensé pour ioniser un atome se trouvant à l'état normal, est

$$I = 0 - E_1 = -E_1. \tag{49.26}$$

Considérons un autre exemple de l'allure de la courbe d'énergie potentielle qui est caractéristique des molécules biatomiques AB. Lorsqu'ils se trouvent à grande distance l'un de l'autre, les atomes A et B n'interagissent aucunement, aussi peut-on poser que $U = 0$ pour $r = \infty$. Lorsque la distance diminue, une attraction mutuelle commence à se manifester, puis quand la distance de séparation devient petite, ils se repoussent mutuellement par suite de la répulsion des noyaux et des couches électroniques, qui se manifeste lorsque se produit leur interpénétration. C'est pour cela que la courbe de la fig. 29 a l'allure représentée. Pour $E > 0$ on retrouve un spectre continu. La probabilité $w(r)$ reste finie même pour $r \to \infty$, ce qui signifie que les atomes A et B peuvent se trouver l'un de l'autre à une distance aussi grande que l'on veut (la molécule est dissociée). Lorsque $E < 0$ on obtient une série de niveaux discrets $E_1, E_2, \ldots, E_n$. Dans ce dernier cas $w(r) \to 0$ lorsque $r \to \infty$, et les atomes se trouvant à petite distance l'un de l'autre forment la molécule AB.

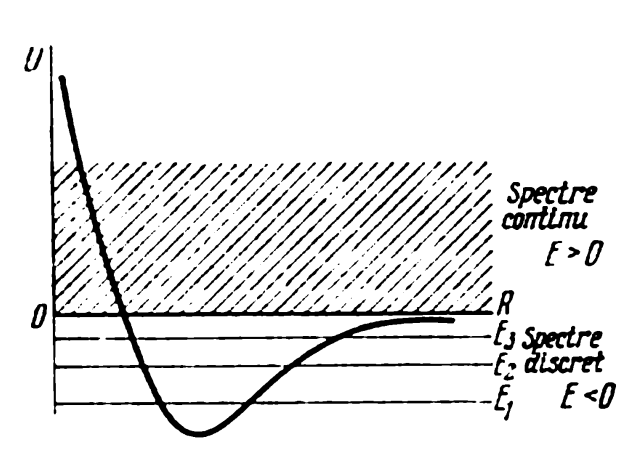


Fig. 29. Energie potentielle de deux atomes constituant une molécule, en fonction de leur distance de séparation R

Pour provoquer la dissociation d'une molécule se trouvant dans son état normal (c.-à-d. le plus bas en énergie) on doit dépenser un travail de dissociation D:

$$D = -E_1. \tag{49.27}$$

Notons que selon la théorie classique ce travail serait égal à $D' = -U_{\min}$, $U_{\min}$ étant la plus petite énergie potentielle; D est plus petit que D', la différence étant égale à l'énergie au point zéro $\frac{\hbar\omega_0}{2}$ ·

Les exemples que nous venons de donner montrent que connaissant l'énergie potentielle $U(r)$, on peut se faire une idée de l'allure du spectre d'énergie, sans avoir à résoudre l'équation de Schrödinger.

§ 50. Mouvement dans un champ coulombien

Le problème le plus simple de la mécanique atomique est celui du mouvement d'un électron dans le champ coulombien créé par le noyau. Nous nous trouvons en présence de ce problème dans le cas de l'atome d'hydrogène H, dans celui de l'ion hélium He^+, de l'ion lithium deux fois ionisé Li^{++} et de différents autres ions, dit h y d r o g é n o ï d e s. En désignant par $+eZ$ la charge du noyau, où e est la charge élémentaire et Z le numéro du noyau dans le système de Mendéléev, nous trouvons, conformément à la loi de Coulomb, que l'énergie potentielle de l'électron se trouvant dans le champ créé par le noyau atomique vaut

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r} \cdot \tag{50.1}$$

Pour pouvoir déterminer les niveaux quantiques de ce mouvement de l'électron, nous aurons à résoudre l'équation de Schrödinger correspondant à la fonction radiale R. En posant

$$R = \frac{u}{r}, \tag{50.2}$$

nous trouverons pour u, d'après les résultats du § 49, l'équation (49.10).

En y portant U défini par (50.1) et en entendant par μ la masse de l'électron, nous obtenons l'équation suivante

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r^2}u - \frac{Ze^2}{r}u = Eu. \tag{50.3}$$

Le cas que nous considérons est celui d'une force d'attraction (cf. fig. 28), aussi conformément à la théorie générale du mouvement dans un champ de forces centrales, nous devons avoir un spectre continu pour $E > 0$, et un spectre discret pour $E < 0$. Nous nous proposons de déterminer ce spectre discret et les fonctions propres R correspondantes. Pour faciliter le calcul nous introduisons à la place de r et de E les quantités sans dimension

$$\rho = \frac{r}{a} \quad \text{et} \quad \varepsilon = \frac{E}{E_1}, \tag{50.4}$$

avec

$$a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} = 0{,}529 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}, \qquad E_1 = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} = \frac{e^2}{2a} = 13{,}55\ \text{eV}. \tag{50.5}$$

La substitution de (50.4) dans (50.3) entraîne que l'équation ne renferme plus les constantes atomiques μ, e, h. A la place de (50.3) nous avons alors

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} + \left(\varepsilon + \frac{2Z}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right) u = 0. \tag{50.6}$$

Conformément à l'étude du comportement asymptotique de la fonction u, qui a été donnée dans le paragraphe précédent, nous essayerons pour u la forme suivante

$$u(\rho) = e^{-\alpha\rho} f(\rho), \quad \alpha = \sqrt{-\varepsilon}, \tag{50.7}$$

où $f(\rho)$ est la nouvelle fonction que l'on doit déterminer.

En portant (50.7) dans (50.6) nous obtenons l'équation de la fonction $f(\rho)$. Après quelques calculs simples on trouve

$$\frac{d^2 f}{d\rho^2} - 2\alpha \frac{df}{d\rho} + \left(\frac{2Z}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right) f = 0. \tag{50.8}$$

Nous chercherons une solution de cette équation sous forme d'une série de puissance de ρ. Selon la théorie générale nous savons qu'une solution de (50.3) qui soit finie pour $r = 0$ doit être telle que la série commence par le terme r^{l+1}. Il résulte alors de (50.7) qu'une solution de (50.8) qui reste finie pour $r = 0$ doit commencer par le terme ρ^{l+1}. Nous chercherons donc $f(\rho)$ sous la forme

$$f(\rho) = \rho^{l+1} \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu \rho^\nu, \tag{50.9}$$

où les a_ν sont les coefficients de la série qu'il nous reste à déterminer.

La série (50.9) doit être telle que la fonction $R(r)$ que nous pouvons, à l'aide de (50.2) et (50.7), écrire sous la forme

$$R(\rho) = \frac{e^{-\alpha\rho} f(\rho)}{\rho}, \tag{50.9'}$$

ne croisse pas jusqu'à l'infini lorsque $\rho \to \infty$. Pour déterminer les coefficients a_ν de la série, nous porterons (50.9) dans (50.8) et grouperons les termes en ρ de même puissance, ce qui donne

$$\sum_\nu \{a_{\nu+1}[(\nu + l + 2)(\nu + l + 1) - l(l+1)] + \\ + a_\nu [2Z - 2\alpha(\nu + l + 1)]\} \rho^{\nu+l} = 0. \tag{50.10}$$

Afin que la série (50.9) soit solution de l'équation (50.8), il faut que (50.10) soit identiquement satisfaite pour toutes les valeurs de ρ comprises entre 0 et ∞. Or cela n'est réalisable que si les coefficients des termes de toutes puissances en ρ sont nuls, c'est-à-dire si

$$a_{\nu+1}[(\nu + l + 2)(\nu + l + 1) - l(l+1)] + \\ + a_\nu [2Z - 2\alpha(\nu + l + 1)] = 0 \tag{50.11}$$

pour toutes valeurs de ν. Cette formule donne la formule de récurrence entre a_ν et $a_{\nu+1}$:

$$a_{\nu+1} = \frac{2\alpha(\nu + l + 1) - 2Z}{(\nu + l + 2)(\nu + l + 1) - l(l + 1)}\, a_\nu, \quad \nu = 0,\ 1,\ 2,\ 3, \dots \quad (50.12)$$

Il va de soi que le premier coefficient a_0 peut être choisi arbitrairement, puisque l'équation est homogène. En lui assignant une valeur quelconque on tire de (50.12) la valeur de a_1; connaissant a_1 on trouve a_2 et ainsi de suite. Ayant calculé les valeurs de tous les a_ν, nous arrivons à la solution cherchée sous la forme d'une série de puissances de ρ.

Il est facile de se rendre compte que cette série sera convergente pour toute valeur de ρ, bien que pour les grandes valeurs de ρ la somme croît tellement vite que pour $\rho \to \infty$ $R = \frac{e^{-\alpha\rho} f}{\rho}$ doit tendre vers l'infini [1]). On voit donc qu'en accord avec la théorie du § 49, la solution qui est finie pour $\rho = 0$ ne l'est généralement plus pour $\rho = \infty$ à moins que la série ne s'arrête à un terme quelconque. Dans ce dernier cas $f(\rho)$ se présente sous la forme d'un polynôme et R tendra vers zéro lorsque $\rho \to \infty$.

Une telle solution définit la fonction propre de l'équation considérée, puisqu'elle est univoque et finie dans tout l'intervalle de valeurs de $\rho = 0$ jusqu'à $\rho = \infty$.

---

[1]) En posant $\lambda = \frac{Z}{\alpha}$ et $s = 2l + 1$ nous écrivons (50.12) sous la forme

$$a_{\nu+1} = \frac{2\alpha}{\nu + 1}\, \frac{\left(\nu + \frac{s+1}{2}\right) - \lambda}{\nu + s + 1}\, a_\nu .$$

On voit alors que le rapport $\frac{a_{\nu+1}}{a_\nu} \to \frac{2\alpha}{\nu + 1}$ lorsque $\nu \to \infty$. D'autre part on peut choisir $\nu = \nu'$ tel que

$$\frac{\nu' + \frac{s+1}{2} - \lambda}{\nu' + s + 1} > \frac{1}{2}\,(1 + \varepsilon),$$

avec $\varepsilon > 0$, $\frac{1}{2}(1 + \varepsilon) < 1$.

A partir de cette valeur de ν les coefficients a_ν croissent plus vite que les coefficients de la série définis par la formule de récurrence

$$b_{\nu+1} = \frac{\alpha(1 + \varepsilon)}{\nu + 1}\, b_\nu .$$

Or la série ayant ces coefficients fournit le résultat suivant

$$f_1(\rho) = e^{\alpha(1+\varepsilon)\rho}.$$

De ce fait $f(\rho)$ croît plus vite que $f_1(\rho)$, et la fonction (50.9') doit donc tendre vers ∞ lorsque $\rho \to \infty$.

Il est facile de se rendre compte que la série ne peut s'arrêter à un terme quelconque, par exemple, au terme numéro $\nu = n_r$ que pour une valeur donnée du paramètre α de notre équation. Posons par exemple que le coefficient a_{n_r} n'est pas encore nul. Pour que le terme suivant a_{n_r+1} devienne égal à zéro il faut que

$$2\alpha(n_r + l + 1) - 2Z = 0,$$

c'est-à-dire

$$\alpha = \frac{Z}{n_r + l + 1}. \qquad (50.13)$$

Il est évident qu'à cette condition non seulement a_{n_r+1} mais aussi tous les coefficients suivants s'annulent, puisqu'ils sont tous proportionnels à a_{n_r+1}. Il s'ensuit que (50.13) est une condition nécessaire et suffisante pour que la solution $f(\rho)$ se réduise à un polynôme, la fonction $R(\rho)$ restant partout finie. En posant

$$n = n_r + l + 1 \qquad (50.14)$$

et en substituant la valeur de α de (50.7) dans (50.13) on obtient

$$\varepsilon = -\frac{Z^2}{n^2}. \qquad (50.14')$$

Compte tenu de ce que (50.4) exprime E en terme de ε nous arrivons à la conclusion que les *solutions R ne peuvent être finies et univoques que pour les valeurs de l'énergie de l'électron données par la formule*

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{2\hbar^2}\,\frac{1}{n^2}, \qquad (50.15)$$

où d'après (50.14) n peut assumer les valeurs suivantes

$$n = 1, 2, 3, \ldots, \quad n_r = 0, 1, 2, 3, \ldots \qquad (50.16)$$

Nous voyons que le nombre n détermine l'énergie de l'électron, aussi l'appelle-t-on nombre quantique principal.

La formule que nous avons obtenue pour les niveaux quantiques E_n d'un électron se déplaçant dans un champ coulombien, a été initialement établie par Bohr dans le cadre de la théorie quantique semi-classique. Dans cette théorie où la quantification était un artifice, il était nécessaire de justifier l'impossibilité de la valeur $n = 0$. En mécanique quantique cette dernière valeur s'exclut d'elle-même, puisque l assume les valeurs 0, 1, 2, ..., et n_r est le numéro d'ordre du terme de la série (50.9) dont la plus petite valeur est 0.

Avant de passer à une étude détaillée des niveaux quantiques E_n, nous avons à examiner la forme des solutions propres $R(\rho)$. Pour les solutions propres $\alpha = Z/n$, de sorte que la formule (50.12) se simplifie

$$a_{\nu+1} = -\frac{2Z}{n}\,\frac{n - (l + \nu + 1)}{(\nu + 1)(2l + \nu + 2)}\,a_\nu. \qquad (50.16')$$

En calculant l'un après l'autre les différents coefficients et en portant leurs valeurs dans (50.9) on obtient

$$f(\rho) = a_0\, \rho^{l+1} \left[1 - \frac{n-l-1}{1!(2l+2)} \left(\frac{2Z\rho}{n}\right) + \frac{(n-l-1)(n-l-2)}{2!(2l+2)(2l+3)} \left(\frac{2Z\rho}{n}\right)^2 + \right.$$

$$\left. + \ldots + (-1)^{n_r} \frac{(n-l-1)(n-l-2)\ldots 1}{n_r!(2l+2)(2l+3)\ldots(2l+n_r+1)} \left(\frac{2Z\rho}{n}\right)^{n_r}\right]. \qquad (50.17)$$

On voit aussitôt qu'il est tout indiqué d'introduire une nouvelle variable

$$\xi = \frac{2Z\rho}{n} = \frac{2Z}{na} r. \qquad (50.18)$$

En groupant tous les facteurs constants en un facteur global N_{nl} nous tirons de (50.9') que la fonction $R_{nl}(\rho)$ appartenant aux nombres quantiques n et l sera égale à

$$R_{nl}(\xi) = N_{nl}\, e^{-\frac{1}{2}\xi} \xi^l L_{n+l}^{2l+1}(\xi), \qquad (50.19)$$

où par L_{n+l}^{2l+1} on a désigné le polynôme figurant entre crochets dans la formule (50.17). Cette notation est usuelle en mathématiques, puisque le polynôme de (50.17) s'exprime par les dérivées des polynômes de Laguerre qui sont définis par la formule

$$L_k(\xi) = e^{\xi} \frac{d^k}{d\xi^k} (e^{-\xi} \xi^k). \qquad (50.20)$$

On entend alors par polynôme $L_k^s(\xi)$ le polynôme défini par

$$L_k^s(\xi) = \frac{d^s}{d\xi^s} L_k(\xi). \qquad (50.21)$$

En y posant $k = n + l$ et $s = 2l + 1$, on constate aisément que nous avons retrouvé le polynôme figurant entre crochets dans (50.17).

A l'aide des formules (50.20) et (50.21) on calcule sans difficulté les fonctions R_{nl}. Dans la formule (50.19) le facteur N_{nl} sera choisi tel que la fonction R_{nl} soit normée à l'unité:

$$\int_0^\infty R_{nl}^2 r^2\, dr = 1. \qquad (50.22)$$

D'après (49.4) la fonction propre complète sera égale au produit de R_{nl} par la fonction propre de l'opérateur du moment cinétique:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)\, Y_{lm}(\theta, \varphi). \qquad (50.23)$$

L'énergie E_n ne dépend, conformément à (50.15), que du nombre quantique principal n. Si ce nombre est donné, il s'ensuit de (50.14) que le nombre l, dit nombre orbital[1]), ne peut assumer que les valeurs

$$l = 0,\ 1,\ 2, \ldots, n - 1 \quad (n_r = n - 1, n - 2, \ldots, 0). \tag{50.24}$$

Nous savons que d'autre part, le nombre l étant donné, le nombre magnétique parcourt les valeurs suivantes:

$$m = 0,\ \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l. \tag{50.25}$$

Evaluons maintenant le nombre de fonctions d'onde distinctes appartenant au niveau quantique E_n. A chaque valeur de l nous avons $2l + 1$ fonctions se distinguant les unes des autres par le nombre m. Or comme l peut prendre toute valeur comprise entre 0 et $n - 1$, le nombre total de fonctions d'onde sera

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2. \tag{50.26}$$

On voit donc qu'*à chaque niveau quantique E_n correspondent n^2 états différents*. Nous avons donc affaire à un cas d'une dégénérescence d'ordre n^2.

§ 51. Spectre et fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène

En substituant dans la formule (50.15) les valeurs des constantes universelles e, μ et $\hbar$, nous pouvons calculer les niveaux quantiques d'un électron se déplaçant dans le champ coulombien d'un noyau de numéro atomique Z. Les niveaux quantiques de l'atome d'hydrogène ($Z = 1$) sont représentés fig. 30.

Les nombres portés le long de l'échelle verticale de gauche expriment l'énergie en électron-volts (l'énergie est évaluée alors non pas à partir de zéro, mais à partir du niveau inférieur E_1). On voit qu'à mesure que le nombre quantique principal n augmente, les intervalles entre les niveaux deviennent de plus en plus petits et pour $n = \infty$, $E_\infty = 0$; au-delà se situe la région du spectre continu $E > 0$, qui correspond à un atome ionisé. L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène vaut

$$I = -E_1 = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} = 13{,}55 \text{ eV}. \tag{51.1}$$

Pour expliquer la signification des nombres portés sur l'échelle verticale de droite, rappelons que la fréquence ω de la lumière émise lors

[1]) On appelle le nombre l nombre quantique orbital parce que dans l'ancienne théorie de Bohr il définissait, l'énergie étant connue, la forme de l'orbite; le nombre m est appelé nombre quantique magnétique pour la raison qu'il joue un rôle essentiel dans les phénomènes magnétiques (cf. §§ 74, 75, 129, 130).

de la transition du niveau E_{nlm} au niveau $E_{n'l'm'}$ est déterminée, conformément à la théorie quantique de la lumière, par l'équation de Bohr [1])

$$\hbar\omega = E_{nlm} - E_{n'l'm'}. \tag{51.2}$$

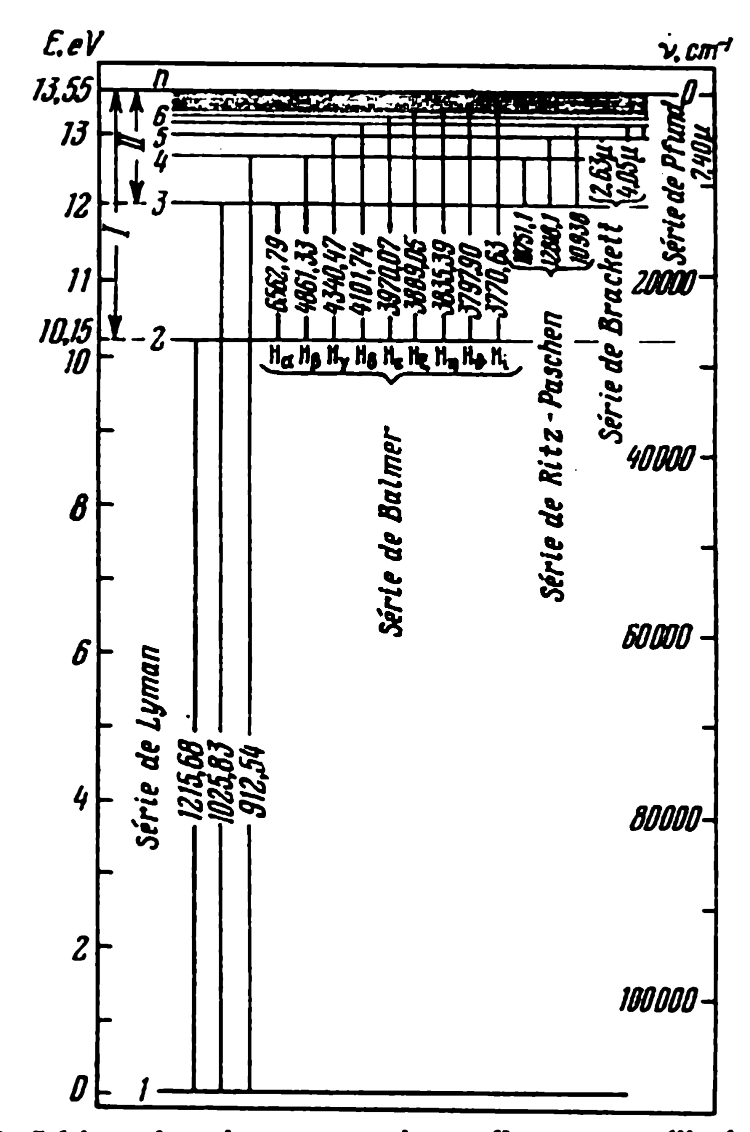


Fig. 30. Schéma des niveaux quantiques d'un atome d'hydrogène

En y portant l'expression (50.15) de l'énergie E_{nlm}, on obtient

$$\omega = \frac{Z^2 e^4 \mu}{2\hbar^3}\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n' < n. \tag{51.3}$$

Cette formule détermine (avec $Z = 1$) la fréquence de la lumière émise ou absorbée par l'atome d'hydrogène. La quantité $\frac{E_{nlm}}{\hbar}$ est désignée sous le nom de *terme spectral*. La différence de deux termes

[1]) Nous le démontrerons dans ce qui suit. Ici nous utilisons les données du § 2.

spectraux définit la fréquence. Pour l'atome d'hydrogène le terme spectral vaut

$$\frac{E_n}{\hbar} = \frac{e^4 \mu}{2\hbar^3} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{51.4}$$

La quantité

$$R = \frac{e^4 \mu}{4\pi\hbar^3} = 3{,}27 \cdot 10^{15}\,\text{s}^{-1} \tag{51.4'}$$

est connue sous le nom de constante de Rydberg-Ritz; elle a été calculée pour la première fois par Bohr. En spectroscopie les valeurs des termes sont le plus souvent indiquées non en fréquences $\frac{E}{\hbar}$, mais en nombres d'onde, qui est le nombre de longueurs d'onde λ par centimètre de longueur. Si la fréquence angulaire de la lumière est ω, la fréquence usuelle est $\nu = \frac{\omega}{2\pi} \cdot$ C'est cette fréquence-là que l'on exprime en $1/\lambda$, de sorte que la fréquence spectroscopique (nombre d'onde) est égale à la fréquence ν usuelle divisée par la vitesse de la lumière c:

$$\nu_{\text{spectr.}} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{\omega}{2\pi c}\,\text{cm}^{-1}.$$

Exprimée en nombres d'onde la constante de Rydberg-Ritz vaut

$$R'_{\lambda} = \frac{e^4 \mu}{4\pi\hbar^3 c} = 109737{,}30\ \text{cm}^{-1}. \tag{51.4''}$$

En utilisant ces mêmes unités les termes de l'atome d'hydrogène sont égaux à

$$\frac{R}{n^2} = \frac{1{,}09 \cdot 10^5}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{51.4'''}$$

Les nombres portés sur l'échelle de droite du diagramme des niveaux énergétiques de l'atome d'hydrogène (fig. 30) représentent les termes spectraux en cm^{-1}. Les longueurs des segments de droite joignant différents niveaux sont proportionnelles à l'énergie du quantum de lumière émis ou absorbé lors de chaque transition de l'électron d'un niveau à l'autre. Les nombres marqués sur ces droites indiquent la longueur d'onde λ de la lumière en Å.

Toutes les fréquences concernant les transitions vers le même niveau inférieur forment ce qu'on appelle série spectrale. Nous indiquons les séries de l'hydrogène parmi les plus importantes. Les transitions vers le niveau inférieur $n = 1$ forment la *série de Lyman*. Les fréquences de la série de Lyman sont données par la formule

$$\nu = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 2, 3, \ldots \tag{51.5}$$

De toutes les raies spectrales c'est la raie avec $n = 2$ qui a la plus grande longueur d'onde $\lambda = 1215{,}68$ Å; cette raie se situe dans la région ultraviolette du spectre.

Les transitions vers le niveau $n = 2$ s'accompagnent de l'émission de lumière dans la région visible du spectre. L'ensemble de ces raies spectrales forment la série de Balmer. Les fréquences de cette série sont

$$\nu = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 3, 4, \ldots \tag{51.6}$$

La formule (51.6) a été établie par Balmer en 1885 sur la base de données empiriques sur le spectre de l'hydrogène. Par la suite cette formule joua un rôle exceptionnel pour le dépouillement des spectres et servit de pierre de touche à la théorie quantique de l'atome. Les raies spectrales de la série de Balmer sont indexées par des lettres

$$H_\alpha\,(n = 3), \quad H_\beta\,(n = 4), \quad H_\gamma\,(n = 5), \text{ etc.}$$

On a indiqué sur le diagramme, en plus des séries de Lyman et de Balmer, d'autres séries correspondant aux transitions vers les niveaux $n = 3, 4, 5$ (séries de Ritz-Paschen, de Brackett et de Pfund). Les raies de ces séries spectrales se situent dans la région infra-rouge du spectre.

Les spectres des ions hydrogénoïdes He^+, Li^{++}, etc. sont semblables au spectre de l'hydrogène, mais toutes les raies se trouvent décalées vers les plus courtes longueurs d'onde; cela tient à ce que dans ces différents cas la constante de Rydberg doit être multipliée par Z^2. Selon (51.3) et (51.4″) les fréquences de ces ions se laissent calculer à l'aide de la formule

$$\nu = Z^2 R\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n' < n. \tag{51.7}$$

Examinons maintenant de plus près les états quantiques et les fonctions propres correspondantes $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ (50.23). Tout état défini par indication de trois nombres quantiques n, l, m représente un état propre de trois grandeurs pouvant être mesurées simultanément: l'énergie, le carré du moment cinétique et la projection du moment cinétique sur un certain axe OZ. Dans l'état ψ_{nlm} ces trois grandeurs ont des valeurs bien déterminées, à savoir

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}, \tag{51.8}$$

$$M_l^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \ldots, n-1, \tag{51.9}$$

$$M_z = \hbar m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l. \tag{51.10}$$

Ceci montre que le rôle dynamique des nombres quantiques n, l, m réside en ce que le *nombre principal n caractérise l'énergie E_n, le nombre orbital l la valeur du moment cinétique M_l^2 et enfin le nombre magnétique m la valeur de la projection du moment cinétique M_z sur un axe OZ arbitrairement choisi.*

Les trois grandeurs E, M_l^2, M_z caractérisent pleinement la fonction d'onde ψ_{nlm} et constituent donc un ensemble complet de grandeurs. Comme il se doit elles sont au nombre de trois, qui est le nombre de degrés de liberté (cf. § 14).

Le carré de la valeur absolue de $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ (représentation en coordonnées) définit la probabilité de ce qu'un électron, occupant un état quantique caractérisé par n, l, m, se trouve à proximité du point r, θ, φ. Plus exactement cette probabilité est définie par

$$w_{nlm}(r, \theta, \varphi)\, r^2\, dr \sin\theta\, d\theta\, d\varphi = \\ = |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2\, r^2\, dr \sin\theta\, d\theta\, d\varphi. \quad (51.11)$$

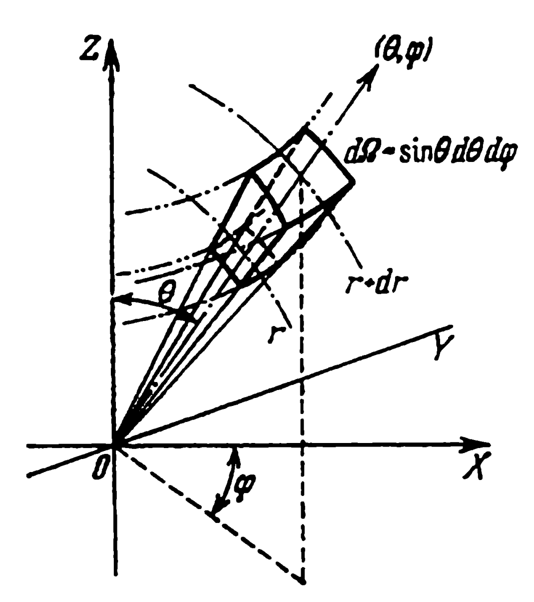


Fig. 31. Coordonnées sphériques

Pour se faire une idée plus concrète de la nature de cette probabilité, nous nous reporterons au système de coordonnées sphériques représenté fig. 31. L'axe polaire OZ est précisément la direction sur laquelle se trouve la projection du moment cinétique $M_z = \hbar m$. En désignant par $d\Omega$ l'élément d'angle solide $\sin\theta\, d\theta\, d\varphi$ axé sur θ, φ, et en utilisant la formule (50.23) définissant ψ_{nlm}, nous pouvons exprimer la probabilité (51.11) par la formule

$$w_{nlm}(r, \theta, \varphi)\, r^2\, dr\, d\Omega = R_{nl}^2(r)\, r^2\, dr\, |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2\, d\Omega. \quad (51.12)$$

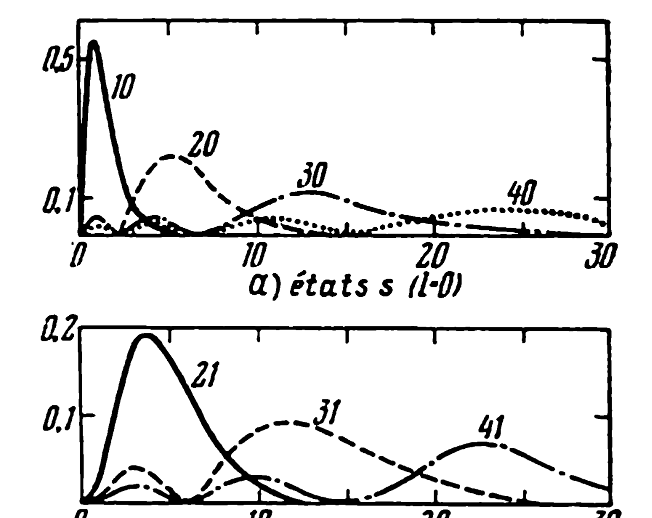
En étendant l'intégration de (51.12) à tous les angles $d\Omega$ nous obtenons la probabilité de présence de l'électron dans l'espace compris entre deux sphères concentriques de rayons r et $r + dr$. Désignons cette probabilité par

$$w_{nl}(r)\, dr = R_{nl}^2(r)\, r^2\, dr. \quad (51.13)$$

La fig. 32 illustre l'évolution de cette probabilité pour différents états. Les nombres apposés sur les courbes indiquent les valeurs des nombres n et l ($n_r = n - l - 1$). Par exemple, le nombre 31 signifie $n = 3$ et $l = 1$ ($n_r = 1$). Le long de l'axe des abscisses on indique la distance jusqu'au centre de forces $\rho = r/a$ (cf. (50.4)). Ces graphiques montrent que le nombre n_r (que l'on appelle nombre quantique radial) est égal au nombre de nœuds de la fonction d'onde R_{nl}. Ce ne sont cependant pas des nœuds ponctuels mais des surfaces nodales, puisque R_{nl} s'annule pour une certaine valeur r' de r, et cela représente la surface d'une sphère de rayon r'. Par suite, dans un état caractérisé par les nombres n, l, on trouve $n_r = n - l - 1$ surfaces nodales de forme sphérique.

Précisons maintenant la signification de la longueur a que nous avons introduite ci-dessus. De la forme de la fonction $R_{nl}(\rho)$ (50.19) on infère que pour les grandes valeurs de r ($\rho \to \infty$) la fonction radiale R_{nl} se réduit à

$$R_{nl}(\rho) = N_{nl}\, e^{-\frac{Zr}{na}} \left(\frac{2Zr}{na}\right)^{n-1} + \ldots \tag{51.14}$$



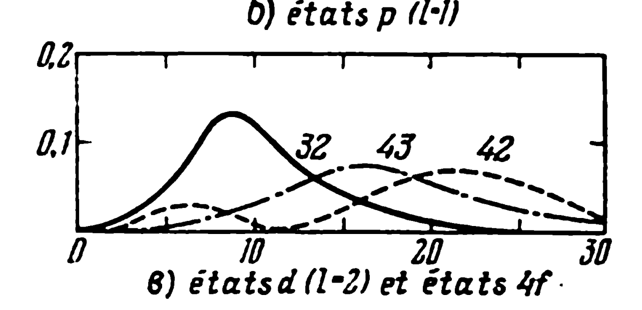


Fig. 32. Répartition de la charge dans les premiers états de l'atome d'hydrogène.

Le long de l'axe des abscisses on a porté la distance r exprimée en unité du rayon de la première orbite de Bohr; le long de l'axe des ordonnées on a porté la probabilité de présence de l'électron dans une couche sphérique comprise entre les rayons r et $r + dr$

Donc pour de grandes valeurs de r la probabilité $w_{nl}(r)$ sera égale à

$$w_{nl}(r) = N_{nl}^2\, e^{-\frac{2Zr}{na}} \left(\frac{2Zr}{na}\right)^{2n}. \tag{51.15}$$

Il en résulte que la longueur $na/2Z$ détermine les dimensions de l'atome, puisque pour $r \gg \frac{na}{2Z}$ la probabilité $w_{nl}(r)$ est pratiquement nulle.

Effectuons un calcul plus détaillé pour l'état quantique le plus bas ($n = 1$). On tire de (50.19)

$$R_{10}(\rho) = N_{10}\, e^{-\frac{Z}{a}r}. \tag{51.16}$$

Par conséquent

$$w_{10}(r) = N_{10}^2 a^2 e^{-\frac{2Zr}{a}} \left(\frac{r}{a}\right)^2. \tag{51.17}$$

Cette probabilité atteint sa plus grande valeur pour $\rho = Zr/a = 1$. Il s'ensuit que dans l'état $n = 1$ ($l = m = 0$) la plus grande probabilité de présence de l'électron se situe pour

$$r_0 = \frac{a}{Z} = \frac{\hbar^2}{\mu e^2 Z} = \frac{0{,}529}{Z}\, 10^{-8} \text{ cm.} \tag{51.18}$$

C'est précisément le rayon de la première orbite de Bohr dont la valeur a été évaluée en 1913 par N. Bohr dans le cadre de l'ancienne théorie de quantification.

Selon la théorie de Bohr l'orbite électronique inférieure est circulaire, par conséquent la probabilité de trouver un électron dans l'état $n = 1$

n'est différente de zéro que sur la surface d'une sphère de rayon $r = r_0$. Mais selon la nouvelle mécanique quantique cette probabilité est différente de zéro dans tout l'espace. Sur la fig. 33 on a représenté à titre de comparaison la répartition de la probabilité de présence de l'électron selon l'ancienne (w_{cl}) et la nouvelle (w_{qu}) théories pour l'état $n = 1$ de l'atome d'hydrogène. On observe le même type de correspondance entre w_{cl} et w_{qu} pour d'autres états: elle est loin d'être complète, comme on peut le constater en remarquant que selon la mécanique quantique moderne dans l'état le plus bas le moment cinétique $M_l^2 = 0$ ($l = 0$) tandis que selon l'ancienne théorie dans le même état $M_l^2 = \hbar^2$. Malgré le manque de concordance la carte de la répartition des probabilités devient plus concrète du fait de cette juxtaposition qui contribue à établir un lien entre la mécanique quantique et la mécanique classique, lien qui existe d'ailleurs effectivement (cf. ch. VI).

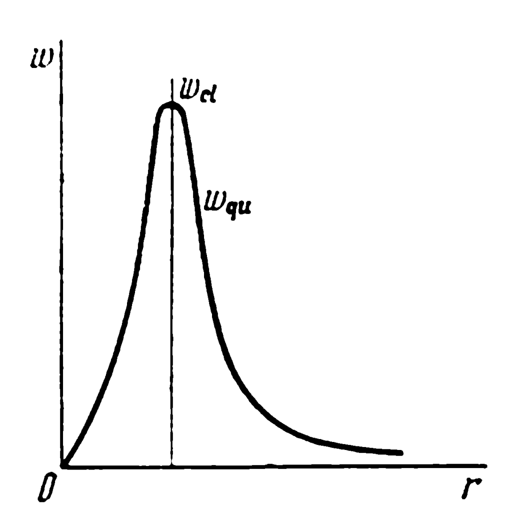


Fig. 33. Comparaison de $w_{cl}(r)$ avec $w_{qu}(r)$ pour l'état $n = 1$ ($l = m = 0$)

Considérons maintenant la répartition angulaire. En intégrant (51.11) par rapport à r de 0 à ∞, on trouve la probabilité $w_{lm}(\theta, \varphi)\, d\Omega$ de ce que l'électron se trouve quelque part à l'intérieur d'un angle solide $d\Omega$ (cf. fig. 31) à proximité du rayon (θ, φ). Par suite de la normation des fonctions R_{ml}, on obtient

$$w_{lm}(\theta, \varphi)\, d\Omega = |\, Y_{lm}(\theta, \varphi)\, |^2\, d\Omega. \tag{51.19}$$

On conclut de la forme des fonctions $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ que la probabilité est indépendante de l'angle φ et vaut [1])

$$w_{lm}(\theta)\, d\Omega = N_{lm}^2\, [P_l^{|m|}(\cos\theta)]^2\, d\Omega. \tag{51.20}$$

Ceci montre que la répartition angulaire présente la propriété de symétrie d'un corps de révolution autour de l'axe sur lequel on détermine la valeur de la projection du moment cinétique (nous avons choisi l'axe OZ).

Sur la fig. 34 nous avons représenté les diagrammes de répartition des probabilités w_{lm} pour différents états l, m. Nous y avons adopté le système de coordonnées polaires θ, w_{lm}, de sorte que la valeur de w_{lm} est portée le long du rayon vecteur. A titre de comparaison nous indiquons également les orbites selon Bohr, qui sont orientées de manière correspondante au système de représentation adopté. Pour $l = 0$, $m = 0$ la probabilité

$$w_{00}(\theta) = [P_0^0]^2 = \frac{1}{4\pi} \tag{51.21}$$

[1]) N_{lm} est un facteur de normation (cf. annexe V).

ne dépend pas de l'angle θ et présente de ce fait une symétrie sphérique. L'état pour lequel le moment cinétique est nul ($l = 0$) est dit état s, et le terme correspondant est appelé terme s; l'état s se caractérise donc par une symétrie sphérique. On ne trouve pas dans la théorie de Bohr d'orbites correspondantes, et c'est ce qui constituait une de ses difficultés, puisqu'il était nécessaire d'associer au terme s optique des états avec $l = 1$ ($m = 0, \pm 1$) bien que l'expérience fournissait la preuve indubitable que le terme s ne possède ni moment orbital mécanique ni magnétique.

L'état pour lequel $l = 1$ ($m = 0, \pm 1$) est appelé état p et le terme spectral correspondant terme p. Les probabilités sont alors données par les fonctions $P_1^1(\cos\theta)$ et $P_1^0(\cos\theta)$. En portant les expressions de ces fonctions données par (25.16) dans les formules des probabilités, on obtient

$$w_{1,\pm 1}(\theta) = \frac{3}{8\pi}\sin^2\theta, \tag{51.22}$$

$$w_{1,0}(\theta) = \frac{3}{4\pi}\cos^2\theta. \tag{51.22'}$$

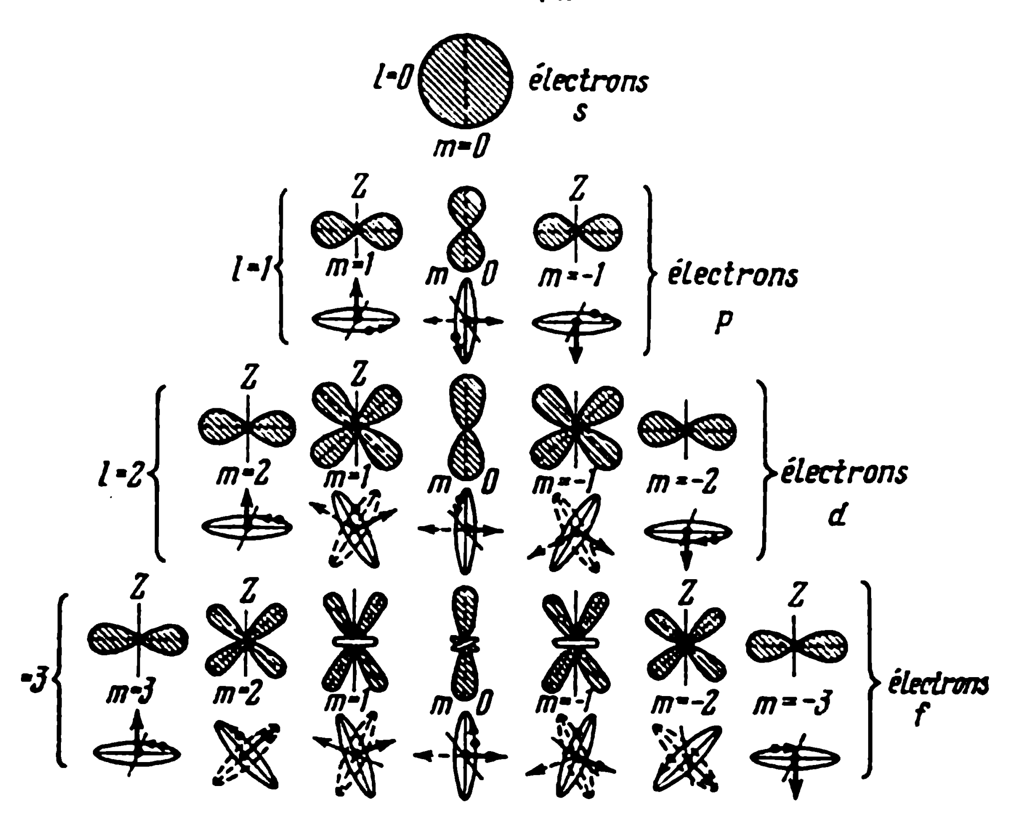


Fig. 34. Répartition angulaire $w_{lm}(\theta)$ des électrons pour les états s, p, d et f

La fig. 34 représente les probabilités $w_{1,\pm 1}$ et $w_{1,0}$, ainsi que les orbites correspondantes selon la théorie de Bohr. Ces diagrammes montrent que d'après la théorie de Bohr la probabilité de présence de l'électron dans l'état $m = \pm 1$, par exemple, n'est différente de zéro que dans le plan

des orbites ($\theta = \pi/2$), tandis que selon la mécanique quantique cette probabilité est différente de zéro aussi bien pour d'autres valeurs de θ (sur les surfaces coniques $\theta =$ const). La concordance des deux théories se manifeste en ce que la probabilité est maximum pour $\theta = \pi/2$ dans les deux cas. La même conclusion reste valable pour l'état $m = 0$ (maximum de probabilité pour $\theta = 0$).

L'état pour lequel $l = 2$ ($m = 0, \pm 1, \pm 2$) est dit *état* d et le terme spectral correspondant *terme* d. On a indiqué sur la fig. 34 la probabilité w_{21} pour $l = 2$ et $m = 1$. On tire des formules des fonctions sphériques

$$w_{2,1}(\theta) = N_{21}^2 [P_1^2(\cos\theta)]^2 = \frac{15}{8\pi}\sin^2\theta\cos^2\theta. \qquad (51.23)$$

Avec $l = 2$ et $m = 1$, la théorie de Bohr prévoit un ensemble d'orbites dont les normales forment un faisceau conique d'axe OZ et d'angle d'ouverture égal à 60°. Sur cette surface conique se situe d'après la théorie de Bohr le maximum de probabilité de présence de l'électron. Selon la mécanique quantique ce maximum correspond à un angle de 45°.

L'allure de la répartition des probabilités $w_{lm}(\theta)$ représentées fig. 34 permet de se faire une certaine idée de la forme de l'atome dans différents états. Cette forme dépend de la valeur du nombre orbital l, tandis que le nombre magnétique m détermine, lui, l'orientation spatiale de l'atome.

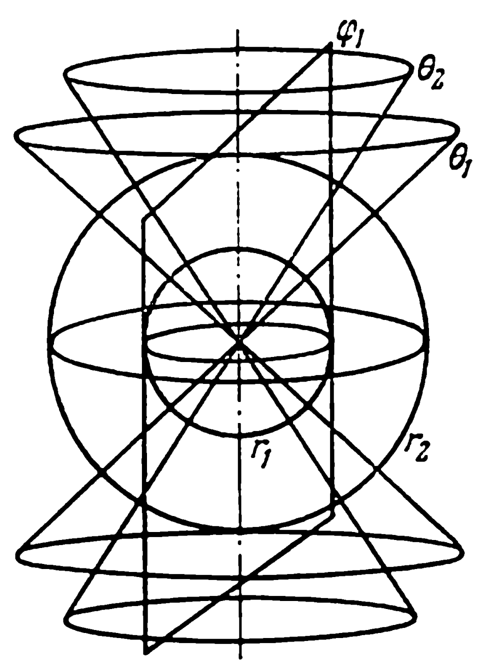


Fig. 35. Surfaces nodales de la partie réelle de la fonction $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$.
$n_r = n - l - 1$ sphères, $l - |m|$ cônes, $|m|$ plans

Les formules des probabilités $w_{lm}(\theta)$ montrent que la fonction P_l^m avec $l = 0$ ne présente aucun nœud, avec $l = 1$, et $m = 0$ elle présente une surface nodale (plan $\theta = \pi/2$) et avec $l = 2$ et $m = 1$ également une seule surface nodale (plan $\theta=\pi/2$). En général l'équation $P_l^m(\cos\theta) = 0$ possède $l - |m|$ racines réelles $\theta_1, \theta_2, \ldots, \theta_{l-|m|}$. Ces angles sont les angles d'ouverture des cônes ($\theta =$ const) constituant les surfaces nodales. La partie de la fonction d'onde ψ_{nlm} qui dépend de l'angle φ, à savoir $e^{im\varphi}$, ne présente aucun nœud, mais soit sa partie réelle $\cos m\varphi$, soit sa partie imaginaire ($i \sin m\varphi$) présente m nœuds: $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_m$, qui forment dans l'espace des plans nodaux passant par l'axe polaire.

La fig. 35 représente une famille de surfaces nodales de la fonction ψ_{nlm}, constituée par des surfaces sphériques (nœuds de la fonction R_{nl}), coniques (nœuds de la fonction P_l^m) et planes (nœuds de la fonction

cos $m\varphi$ ou de celle sin $m\varphi$). Le nombre de sphères est égal à n_r, de cônes à $l - |m|$ et de plans à $|m|$. Au total on a $n_r + l - |m| + |m| = n_r + l = n - l$ surfaces nodales. Nous confirmons donc encore une fois la validité du théorème général dont il a été question ci-dessus.

Les surfaces nodales de la fig. 35 se caractérisent par la même géométrie que celle des surfaces nodales d'une sphère oscillante. De ce fait les fonctions $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ ressemblent aux fonctions caractérisant les oscillations d'une sphère, de même que les fonctions propres $\psi_n(x)$ d'un oscillateur présentent des similitudes avec les fonctions décrivant les vibrations d'une corde.

§ 52. Mouvement de l'électron dans les atomes monovalents

On connaît plusieurs atomes ne disposant que d'un seul électron de valence, ce sont les atomes des métaux alcalins Li, Na, K, ... Nous dirons de ces atomes que ce sont des atomes hydrogénoïdes. Dans tous ces atomes il existe un groupement d'électrons internes, et l'électron de valence se déplace dans le champ créé par le noyau et ces électrons internes.

En toute rigueur nous avons affaire dans ce cas à un problème à grand nombre d'électrons. Cependant les atomes dont il s'agit présentent une particularité permettant de ramener tout le problème à celui du mouvement d'un électron unique se déplaçant dans un champ de forces centrales. Si on dépouille un de ces atomes de son électron de valence, les électrons restants forment une couche électronique caractéristique des gaz rares. L'ion Li^+, par exemple, a une couche électronique analogue à celle de l'atome He. Aussi bien la théorie que l'expérience montre que les couches électroniques des atomes de gaz rares constituent des systèmes fort stables présentant une symétrie sphérique, qui ne se déforment que fort peu sous l'action de forces externes. De manière approchée on peut donc procéder comme suit: admettre que l'électron de valence externe n'exerce aucune action sur les électrons internes et ne considérer ainsi que le mouvement de l'électron de valence dans le champ créé par le noyau et les électrons internes.

Du fait de la symétrie sphérique de la distribution des électrons internes, le champ qu'ils créent sera un champ de forces centrales [1]). Commençons par déterminer l'énergie potentielle $U(r)$ de l'électron de valence soumis à l'action du champ créé par le noyau et les électrons internes. Désignons par $V(r)$ le potentiel de ce champ; on aura alors

$$U(r) = -eV(r). \tag{52.1}$$

[1]) Soulignons encore une fois que ce n'est qu'approximativement exact, car l'électron externe ne peut manquer de polariser la couche électronique interne.

Soit $\rho(r)$ la densité moyenne de charge électrique due aux électrons internes[1]. La charge électronique totale $[-eN(r)]$ contenue à l'intérieur d'une sphère de rayon r, sera égale à

$$-eN(r) = 4\pi\int_0^r \rho(r)\, r^2\, dr. \tag{52.2}$$

Tenant compte de la charge du noyau $+eZ$, la charge totale contenue dans la sphère de rayon r sera

$$eZ^*(r) = e\,[Z - N(r)], \tag{52.3}$$

où Z^* est le numéro effectif du noyau atomique à la distance r. En appliquant le théorème de Gauss, nous trouvons que le champ $\mathscr{E}_r$ vaut

$$\mathscr{E}_r(r) = \frac{eZ^*(r)}{r^2}, \tag{52.4}$$

et le potentiel $V(r)$

$$V(r) = -e\int_\infty^r \frac{Z^*(r)}{r^2}\, dr. \tag{52.5}$$

Il s'ensuit de (52.3) que l'effet de la couche d'électrons internes se réduit à un *effet d'écran* vis-à-vis du champ du noyau atomique eZ/r^2, cet effet d'écran étant différent à différentes distances du noyau. A proximité du noyau, le champ qu'il crée n'est pas modifié. En effet lorsque $r \to 0$

$$\lim_{r\to 0} \frac{eN(r)}{r^2} = -4\pi\rho(0) \lim_{r\to 0} \frac{1}{r^2}\int_0^r r^2 dr = 0.$$

Aussi dans cette région

$$\mathscr{E}_r = \frac{eZ}{r^2},$$

et

$$V(r) = \frac{eZ}{r} + \text{const.} \tag{52.6}$$

Par contre, dans la région où $r \gg a$, a étant le rayon de la couche électronique, on a

$$N(r)_{r \gg a} = N,$$

---

[1]) La probabilité $\rho(r)$ peut être calculée par les méthodes de la mécanique quantique. Ainsi pour Li^+ il s'agit du mouvement de deux électrons dans le champ du noyau atomique. Le problème est similaire à celui de l'atome He, qui est analysé au § 121. D'autre part $\rho(r)$ peut être déterminée par des procédés expérimentaux (cf. § 79).

N étant le nombre total d'électrons dans la couche électronique; le champ est donc

$$\mathcal{E}_r = \frac{e(Z-N)}{r^2},$$

et le potentiel est égal à

$$V(r) = \frac{e(Z-N)}{r}, \tag{52.7}$$

valeur correspondant au potentiel du noyau, dont la charge serait diminuée de celle de la couche électronique.

Souvent on fait une approximation encore plus grossière en négligeant la dépendance du numéro atomique effectif $Z^*(r)$ avec r; on adopte alors la valeur constante la plus convenable pour

$$Z^* = Z - N(r_0). \tag{52.8}$$

Cependant c'est une approximation trop grossière qui ne permet pas d'obtenir de résultats satisfaisants [1]). L'énergie potentielle $U(r) = -eV(r)$ que nous avons trouvée pour l'électron de valence de l'atome hydrogénoïde, fait partie de la classe que nous avons analysée au § 50 (pôle de l'ordre de $1/r$). Comme $N < Z$, nous nous trouvons dans le cas d'une force d'attraction. Il en résulte que le spectre énergétique d'un atome hydrogénoïde sera constitué par une région d'énergie continue ($E > 0$) correspondant à l'atome ionisé, et d'une région d'énergies discrètes ($E < 0$), formant l'ensemble des niveaux quantiques de l'atome.

Nous ne nous occuperons pas de la résolution de l'équation radiale (49.5) pour cette sorte d'énergie potentielle, puisqu'elle peut être effectuée par les procédés d'intégration numérique. Nous nous contenterons donc d'en exposer les résultats.

La circonstance la plus essentielle est que l'énergie E dépend dans ce cas non seulement du nombre quantique principal n, mais encore du nombre radial n_r. Il est facile de s'en rendre compte. Dans l'équation (49.5) définissant les fonctions R, à partir de laquelle on détermine également les niveaux quantiques E_n, figure le nombre quantique orbital l. Aussi E doit-elle dépendre en général du nombre quantique l. En outre la valeur de E dépend du numéro d'ordre de la fonction propre de l'équation (49.5), donc du nombre radial n_r. Nous voyons donc que dans le cas général les valeurs propres de E dépendent de deux nombres quantiques n_r et l; et puisque $n = n_r + l + 1$, on peut dire qu'elles dépendent de n et de l. En conséquence la numération complète des niveaux d'énergie et des fonctions propres doit être la suivante:

$$\left.\begin{array}{ll} \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)\, Y_{lm}, & l = 0, 1, 2, \ldots, n-1, \\ & m = 0, \pm 1, \ldots, \pm l \\ E = E_{nl}, & n = 1, 2, 3, \ldots, \end{array}\right| \tag{52.9}$$

[1]) Il est évident que la validité ou la non-validité de telle ou telle approximation dépend encore de la précision que l'on cherche à obtenir.

et non pas E_n, comme dans le cas d'un champ coulombien. Le fait que dans un champ coulombien l'énergie ne dépend que de n est une des particularités de ce champ qui se laisse interpréter[1]). Dans le cas d'un champ coulombien les nombres quantiques n_r et l figurent dans l'expression de l'énergie sous la forme de la somme $n = n_r + l + 1$.

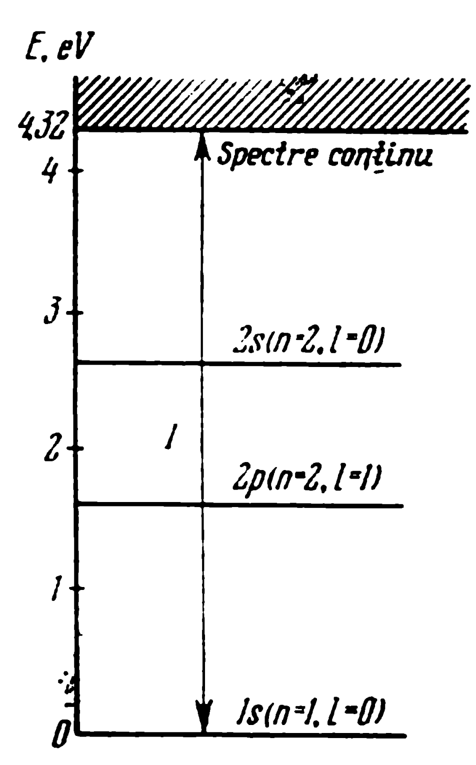


Fig. 36. Levée de la dégénérescence « l » dans les atomes monovalents.

On indique les trois premiers niveaux de l'atome de potassium. Les niveaux 2 p, 2 s qui sont confondus dans l'atome d'hydrogène, sont distincts dans l'atome de potassium

Par conséquent, ainsi qu'on l'a déjà noté ci-dessus, dans un champ coulombien se manifeste une *dégénérescence* (dégénérescence « l ») qui consiste en ce que le nombre quantique principal n étant donné, l'énergie ne dépend pas de la valeur du moment cinétique (l). Dans le cas général d'un champ de forces centrales $U(r)$ cette dégénérescence « l » est levée et les termes spectraux de même nombre quantique principal n mais de différents nombres orbitaux l sont donc différents. La fig. 36 représente la disposition des niveaux d'énergie de l'atome de potassium. On voit, par exemple, qu'au nombre quantique principal $n = 2$ correspondent deux niveaux $l = 0$ (terme s) et $l = 1$ (terme p). Dans le cas de l'atome d'hydrogène ces deux niveaux sont confondus.

En ce qui concerne le nombre quantique magnétique m, il détermine, comme on l'a déjà dit, l'orientation de l'atome dans l'espace, et l'énergie de l'atome ne peut donc dépendre de ce nombre quantique (en l'absence de champs extérieurs).

§ 53. Courants dans les atomes. Magnéton

Calculons la densité du courant électrique circulant dans l'atome, dans le cas où l'électron se trouve dans un état stationnaire et possède une valeur déterminée de la projection du moment cinétique $M_z = \hbar m$. La fonction d'onde d'un tel état est

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi}. \qquad (53.1)$$

D'après (29.11) la densité du courant électrique dans l'état ψ_{nlm} s'exprime par la formule

$$\mathbf{J} = -\frac{ie\hbar}{2\mu}\{\psi_{nlm}\nabla\psi^*_{nlm} - \psi^*_{nlm}\nabla\psi_{nlm}\} \qquad (53.2)$$

[1]) Cf. V. A. Fock, DAN, n° 2, 169 (1935).

(nous mettons devant e le signe —, étant donné que la charge de l'électron est $-e$, avec $e = 4{,}778 \cdot 10^{-10}$ unités C. G. S.). Il est commode de calculer le vecteur J en coordonnées sphériques r, θ, φ. Notons à cette fin que dans le système sphérique les projections de l'opérateur gradient ∇ sont $\frac{\partial}{\partial r}$, $\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta}$, $\frac{1}{r \sin\theta}\frac{\partial}{\partial \varphi}$. Par suite les projections du vecteur J sur le rayon, un méridien et un parallèle sont respectivement égales à

$$J_r = -\frac{ihe}{2\mu}\left(\psi_{nlm}\frac{\partial \psi^*_{nlm}}{\partial r} - \psi^*_{nlm}\frac{\partial \psi_{nlm}}{\partial r}\right) = 0, \tag{53.3}$$

$$J_\theta = -\frac{ihe}{2\mu r}\left(\psi_{nlm}\frac{\partial \psi^*_{nlm}}{\partial \theta} - \psi^*_{nlm}\frac{\partial \psi_{nlm}}{\partial \theta}\right) = 0, \tag{53.4}$$

$$J_\varphi = -\frac{ihe}{2\mu r \sin\theta}\left(\psi_{nlm}\frac{\partial \psi^*_{nlm}}{\partial \varphi} - \psi^*_{nlm}\frac{\partial \psi_{nlm}}{\partial \varphi}\right) = -\frac{ehm}{\mu r \sin\theta}\,|\psi_{nlm}|^2. \tag{53.5}$$

Les deux premières expressions s'obtiennent immédiatement si on se rappelle que $P_l^{|m|}$ et R_{nl} sont des fonctions réelles des variables θ et r: la troisième expression résulte de ce que ψ_{nlm} est proportionnel à $e^{im\varphi}$. Donc dans les états stationnaires les projections du courant sur le rayon et un méridien sont égales à zéro (ce résultat vient directement de considérations géométriques; si par exemple, $J_r \neq 0$, les charges doivent ou bien se disperser ou bien s'accumuler quelque part) et le courant circule le long des parallèles de latitude (fig. 37). Cette circulation de courant correspond parfaitement au courant moyen calculé selon la mécanique classique pour toutes les orbites ayant le même moment cinétique total $\mathbf{M}^2$ et la même projection M_z de ce moment sur l'axe OZ.

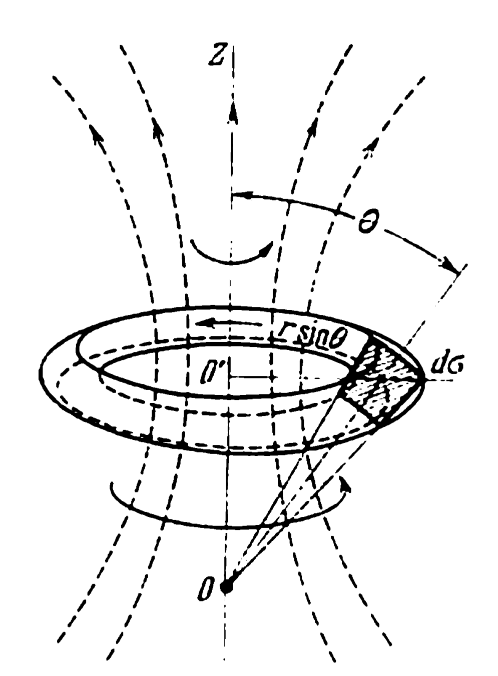


Fig. 37. Circulation des courants dans un atome lorsque le moment de rotation $\mathbf{M}^2$ et sa projection M_z sont donnés.

Il est maintenant facile de déterminer à l'aide de la formule (53.5) le moment magnétique $\mathfrak{M}_z$ de l'atome. L'intensité de courant dI passant à travers l'aire $d\sigma$ située dans le plan méridien (fig. 37), vaut

$$dI = J_\varphi\, d\sigma. \tag{53.6}$$

Le moment magnétique créé par ce courant est

$$d\mathfrak{M}_z = \frac{dIS}{c} = \frac{J_\varphi S\, d\sigma}{c}, \tag{53.7}$$

où S est l'aire embrassée par le courant dI ($S = \pi r^2 \sin^2 \theta$ (fig. 37)). On écrira donc

$$d\mathfrak{M}_z = \frac{\pi r^2 \sin^2 \theta}{c} J_\varphi \, d\sigma = -\frac{\pi r^2 \sin^2 \theta}{c} \frac{e\hbar m}{\mu r \sin \theta} |\psi_{nlm}|^2 \, d\sigma. \quad (53.8)$$

Pour obtenir le moment magnétique total $\mathfrak{M}_z$, on doit sommer les moments magnétiques produits par tous les courants élémentaires. On trouve

$$\mathfrak{M}_z = -\frac{e\hbar m}{2\mu c} \int 2\pi r \sin \theta \, d\sigma \, |\psi_{nlm}|^2. \quad (53.9)$$

Or $2\pi r \sin \theta \, d\sigma$ est le volume d'un tube de courant élémentaire, et comme à l'intérieur de chaque tube la valeur de $|\psi_{nlm}|^2$ est constante, l'intégrale (53.9) est tout simplement l'intégrale de $|\psi_{nlm}|^2$ étendue à tout le volume concerné. Par suite de la normation adoptée cette intégrale est égale à 1, et par conséquent la projection du moment magnétique sur l'axe a pour valeur

$$\mathfrak{M}_z = -\frac{e\hbar m}{2\mu c} = -\mathfrak{M}_B m, \quad (53.10)$$

avec

$$\mathfrak{M}_B = \frac{e\hbar}{2\mu c} = 9{,}27 \cdot 10^{-21} \frac{\text{erg}}{\text{G}}. \quad (53.11)$$

Ce résultat montre que la projection M_z est quantifiée et égale à un *nombre entier de magnétons de Bohr* $\mathfrak{M}_B$ (cf. § 3). Le signe moins tient à ce que la charge de l'électron est négative.

Ces calculs montrent que dans les états pour lesquels $M_z \neq 0$, un courant électrique circule au sein de l'atome. Ce courant fait apparaître un moment magnétique donné par (53.10), et l'atome se comporte donc comme un dipôle magnétique. Le rapport de la projection du moment magnétique $\mathfrak{M}_z$ à la projection du moment cinétique M_z vaut

$$\frac{\mathfrak{M}_z}{M_z} = -\frac{e}{2\mu c} \quad (53.12)$$

et sa valeur est exactement égale au rapport de ces grandeurs dans la théorie classique pour une charge $-e$ de masse μ circulant sur une orbite fermée. Notons que puisque l'axe OZ a été choisi arbitrairement nous trouverons la même valeur du rapport $\mathfrak{M}/\mathbf{M}$ quelle que soit la direction de l'axe de projection. On doit donc interpréter (53.12) de la manière suivante: le rapport du vecteur moment magnétique $\mathfrak{M}$ au vecteur moment cinétique $\mathbf{M}$ est égal à $-\frac{e}{2\mu c}$.

§ 54. Niveaux quantiques d'une molécule biatomique

Considérons une molécule formée par deux atomes A et B de masses m_A et m_B. Désignons par $V(r)$ l'énergie potentielle en fonction de la distance de séparation r des deux atomes. L'évolution de cette énergie potentielle avec r est de la forme représentée fig. 38. Nous nous contenterons de ne considérer que le mouvement relatif des atomes A et B. Selon la mécanique classique le mouvement relatif de deux particules dont l'énergie d'interaction est $U(r)$, s'effectue comme celui d'un point matériel de masse réduite μ:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \tag{54.1}$$

dans le champ de forces centrales $U(r)$, tandis que le mouvement de translation résultant s'effectue comme le mouvement libre d'un point matériel de masse $m_A + m_B$. On démontrera au § 104 qu'il en est de même en mécanique quantique.

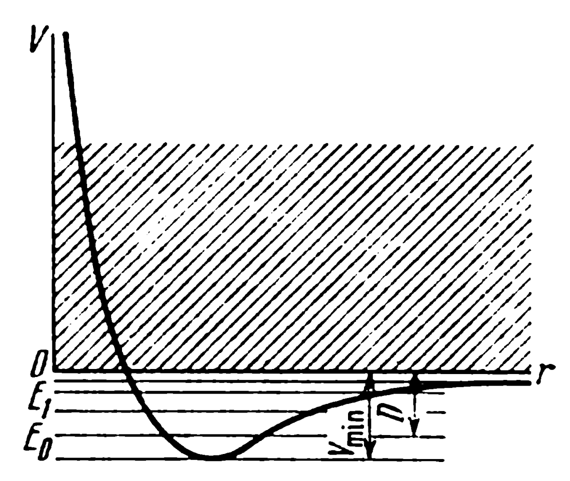


Fig. 38. Energie potentielle des atomes d'une molécule biatomique et spectre énergétique correspondant.

Pour $E > 0$ le spectre est continu, pour $E < 0$ on observe une succession de niveaux $E_0 < E_1 < \ldots$

Partant de là, nous pouvons écrire l'opérateur de l'énergie totale pour le mouvement relatif des atomes A et B sous la forme

$$\hat{H} = \hat{T}_r + \frac{\hat{\mathbf{M}}^2}{2\mu r^2} + U(r), \tag{54.2}$$

où r est la distance de séparation des atomes, et les angles θ et φ (qui figurent dans l'expression de $\hat{\mathbf{M}}^2$) déterminent la direction de la ligne reliant les atomes A et B.

L'équation de Schrödinger pour les états stationnaires sera la même que (49.2). On cherchera une fonction d'onde qui soit à nouveau de la forme

$$\left.\begin{aligned} \psi(r, \theta, \varphi) &= R(r)\, Y_{lm}(\theta, \varphi), \\ R &= \frac{u}{r}, \end{aligned}\right\} \tag{54.3}$$

et u sera déterminé à l'aide de l'équation

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dr^2} + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + U(r)\right] u = Eu. \tag{54.4}$$

Le terme $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}$ peut être considéré comme un complément d'énergie potentielle, de sorte que l'énergie potentielle totale correspondant au mouvement des atomes le long du rayon s'exprime par

$$W_l(r) = U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r_0^2}. \tag{54.5}$$

Nous pouvons donc réécrire l'équation (54.4) sous la forme

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dr^2} + W_l(r)\,u = Eu. \tag{54.4'}$$

La fig. 39 représente le graphique de la fonction $W_l(r)$ pour différentes valeurs de l.

Tant qu'il n'y a pas de mouvement de rotation ($l = 0$), $W_0(r) = U(r)$ et nous retombons sur le cas qui a été considéré au § 49 (fig. 29). Si la rotation est modérée (l petit), $W_l(r)$ ne se distingue pas trop de $U(r)$, et la courbe correspondante n'est que déformée. Enfin si l est très grand, la courbe $W_l(r)$ assume la forme représentée fig. 39 pour le cas $l \gg 1$. Nous savons déjà que pour $l = 0$ la molécule présente un spectre discret lorsque $E < 0$ et un spectre continu lorsque $E > 0$. Dans le cas d'une rotation intense $W_l(r)$ est partout positif; d'après le théorème démontré au § 49, l'énergie $E > 0$ et le spectre sera donc continu. Cela signifie que la molécule sera dissociée en atomes A et B. Cette dissociation résulte de l'action d'une force centrifuge qui apparaît lors de la rotation de la molécule.

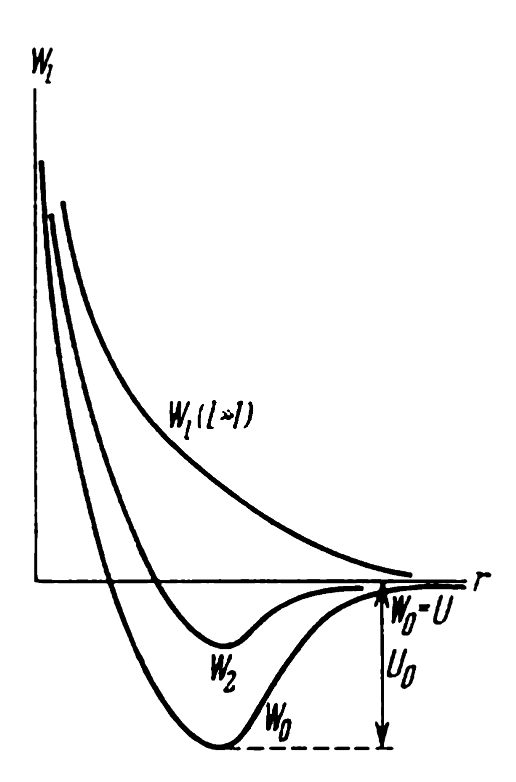


Fig. 39. Corrélation entre les oscillations et les rotations dans une molécule biatomique

Considérons le cas d'une rotation modérée, où W_l ne se distingue que faiblement de $U(r)$, tout au moins dans la région du minimum de $U(r)$ ($r = r_l$). Développons $W_l(r)$ suivant les puissances des élongations ($r - r_l$). La position d'équilibre r_l dépend de la valeur de l et se laisse déterminer en rendant $W_l(r)$ minimum:

$$\frac{dW_l}{dr} = \frac{dU}{dr} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{\mu r^3} = 0. \tag{54.6}$$

On en tire $r = r_l$. On peut écrire alors

$$W_l(r) = W_l(r_l) + \frac{1}{2}\frac{d^2W_l(r)}{dr^2}(r - r_l)^2, \tag{54.7}$$

avec

$$W_l(r_l) = U(r_l) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r_l^2}. \tag{54.8}$$

Introduisons les notations

$$\left(\frac{d^2 W_l}{dr^2}\right)_{r=r_l} = \mu\omega_l^2, \quad \mu r_l^2 = I_l, \quad x = r - r_l. \tag{54.9}$$

En portant l'expression (54.7) de $W_l(r)$ dans (54.4') et en utilisant les notations (54.9) on arrive à

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2 u}{dx^2} + \left(U(r_l) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I_l} + \frac{1}{2}\mu\omega_l^2 x^2\right)u = Eu. \tag{54.5'}$$

En désignant par E' la quantité

$$E' = E - U(r_l) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I_l}, \tag{54.10}$$

nous pouvons mettre (54.5') sous la forme

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{1}{2}\mu\omega_l^2 x^2 u = E'u. \tag{54.5''}$$

Or c'est l'équation des états stationnaires d'un oscillateur (47.3) caractérisé par la fréquence propre ω_l. D'après (47.10) ses valeurs propres E' sont

$$E'_n = \hbar\omega_l\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \ldots, \tag{54.11}$$

et ses fonctions propres d'après (47.11) s'écrivent

$$u_n(x) = e^{-1/2\,\xi^2} H_n(\xi), \quad \xi = \frac{x}{x_0}. \tag{54.12}$$

En utilisant (54.10) nous pouvons déterminer l'énergie interne totale de la molécule

$$E_{nl} = U(r_l) + \hbar\omega_l\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I_l}, \tag{54.13}$$

$$n = 0, 1, 2, \ldots, \quad l = 0, 1, 2, \ldots \tag{54.13'}$$

Les fonctions propres de la molécule sont

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{r} u_n(r)\, Y_{lm}(\theta, \varphi). \tag{54.14}$$

Ces fonctions d'onde caractérisent aussi bien la rotation de la molécule que ses oscillations. L'énergie de la molécule E_{nl} s'avère être égale à la somme de l'énergie d'oscillation de la molécule à la fréquence ω_l et de celle de sa rotation

$$E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I_l}. \tag{54.15}$$

En remarquant que $\hbar^2 l(l+1)$ est le carré du moment cinétique M_l^2, nous voyons que la *formule exprimant en mécanique quantique l'énergie de rotation de la molécule est identique à celle de la mécanique classique*, ceci pour la raison que d'après (54.9) I_l est le moment d'inertie de la molécule [1]). La formule (54.15) montre que l'énergie de rotation est quantifiée, l'intervalle entre les niveaux adjacents valant

$$\Delta E_l = \frac{\hbar^2}{I}(l+1) \tag{54.16}$$

(à condition de négliger la faible dépendance du moment d'inertie avec l, c.-à-d. en négligeant la distension de la molécule sous l'influence de la force centrifuge).

Les solutions que nous venons d'obtenir ne sont bien entendu que des solutions approchées. Nous avons en effet négligé l'anharmonicité des oscillations de la molécule en rejetant les termes supérieurs du développement de $W_l(r)$ suivant les puissances de $(r - r_l)$. Ceci est admissible si les élongations $r - r_l$ sont petites devant la distance de séparation r_l (ou r_0) des atomes. D'après la théorie de l'oscillateur la valeur moyenne $\overline{x^2} = \frac{\hbar}{\mu\omega_0}\left(n + \frac{1}{2}\right)$ (pour le démontrer il suffit de calculer l'élément de matrice x_{mn}^2 à l'aide de la matrice x_{mn} (48.8)). Il s'ensuit que

$$|\bar{x}| = \sqrt{\overline{x^2}} = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega_0}}\sqrt{n + \frac{1}{2}},$$

et la condition de la validité de notre approximation s'exprime donc par

$$\frac{|\bar{x}|}{r_0} \ll 1 \quad \text{ou} \quad \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega_0}}\sqrt{n + \frac{1}{2}} \ll r_0, \tag{54.17}$$

ce qui montre que l'approximation est d'autant meilleure que la masse des atomes formant la molécule est grande, que la fréquence des oscillations ω_0 et la distance r_0 entre les atomes sont grandes. En outre le niveau des oscillations ne doit pas être trop grand (n petit). Pour de grandes valeurs de n et de l le couplage entre les oscillations et la rotation de la molécule devient suffisamment fort pour invalider notre approximation. Si par contre n et l sont petits nous pouvons négliger complètement la dépendance de r_l avec l et adopter, pour $l = 0$, I_0 et ω_0 à la place de I_l et ω_l.

Les valeurs de I_0 et de ω_0 sont généralement telles que le « quantum » de l'énergie d'oscillation $\hbar\omega_0$ est beaucoup plus grand que le « quantum » de l'énergie de rotation $\hbar^2/2I$. Aussi, par exemple, on trouve pour la molécule d'hydrogène

$$\hbar\omega_0 = 8{,}75\cdot 10^{-13}\ \text{erg}, \quad \frac{\hbar^2}{2I} = 1{,}15\cdot 10^{-14}\ \text{erg}.$$

---

[1]) Nous rappelons qu'en mécanique classique l'énergie de rotation vaut $\frac{M^2}{2I}$.

De ce fait le spectre énergétique de la molécule comporte d'une part un système de niveaux d'oscillation (différentes valeurs de n) et d'autre part un système de niveaux de rotation (différentes valeurs de l); notons que ces derniers se trouvent à faibles distances les uns des autres. Le schéma du spectre énergétique d'une molécule biatomique est représenté fig. 40. La ligne en pointillé marquant la limite du spectre continu se situe en $E = 0$ et correspond à l'énergie de dissociation de la molécule. Cette valeur de l'énergie peut être atteinte quel que soit n, lorsque les valeurs de l sont suffisamment grandes.

On a montré au § 49 que l'énergie de dissociation D d'une molécule se trouvant à l'état normal ($n = l = 0$) vaut

$$D = U_0 - \frac{\hbar\omega_0}{2}. \qquad (54.18)$$

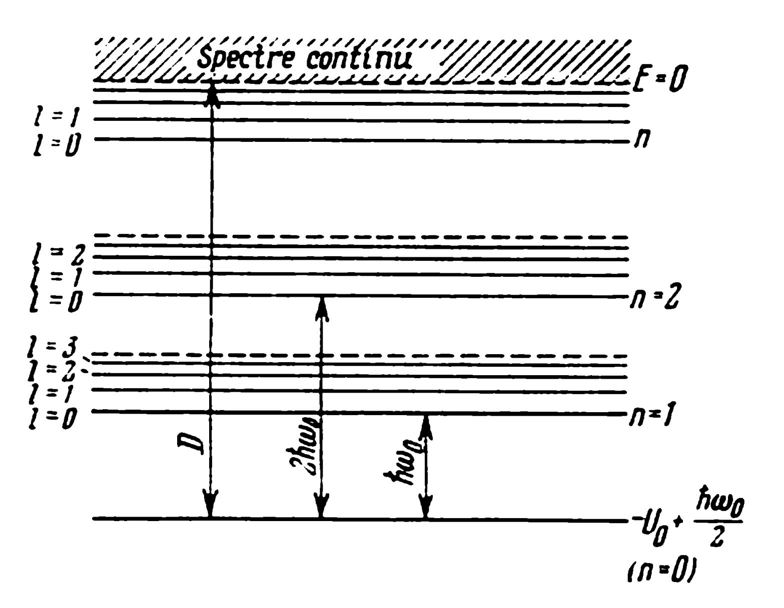


Fig. 40. Schéma de répartition des niveaux de vibration n et des niveaux de rotation l d'une molécule biatomique.

Le champ le plus important de phénomènes où se manifeste la quantification du mouvement de la molécule est celui des spectres moléculaires. Désignons par E_N les niveaux d'énergies permises de l'électron au sein de la molécule. L'énergie totale de la molécule et de son électron optique sera alors égale à

$$E = E_N + \hbar\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2}{2I}\, l\,(l + 1) + \text{const.} \qquad (54.19)$$

En adoptant cette forme d'expression de l'énergie nous avons supposé que le couplage entre le mouvement des électrons et celui des atomes dans la molécule est faible, ce qui permet de représenter de façon approchée l'énergie totale comme la somme de l'énergie des électrons et de l'énergie des atomes. Cependant ce couplage existe bien, et même s'il est faible toute variation de l'état de l'électron (transition d'un niveau E_N à un autre niveau E'_N) entraîne une variation de l'état des atomes. Il en résulte que si la molécule absorbe un quantum de lumière $\hbar\omega$, *une partie de cette énergie sera dépensée pour exciter l'électron et le restant pour exciter le mouvement des atomes de la molécule.* Inversement un quantum de lumière $\hbar\omega$ peut être émis non seulement aux dépens de l'énergie de l'électron, mais aussi aux dépens de l'énergie de mouvement des atomes de la molécule. Aussi lorsqu'on cherche à déterminer les fré-

quences ω de la lumière émise ou absorbée par la molécule, on tiendra compte de ce que dans la règle des fréquences de Bohr

$$\hbar\omega = E' - E$$

on doit entendre par E l'énergie de la molécule tout entière. En substituant dans cette égalité l'expression de E (54.19) on obtient

$$\hbar\omega = E_{N'} - E_N + \hbar\omega_0 (n' - n) + \frac{\hbar^2}{2I} [l'(l' + 1) - l(l + 1)]. \quad (54.20)$$

En désignant par $\nu^0_{N'N}$ la fréquence $\frac{E_{N'} - E_N}{\hbar}$ qui est déterminée par les transitions électroniques, nous pouvons mettre (54.20) sous la forme

$$\omega = \nu^0_{N'N} + \omega_0 (n' - n) + \frac{\hbar}{2I} \left[\left(l' + \frac{1}{2}\right)^2 - \left(l + \frac{1}{2}\right)^2\right]. \quad (54.21)$$

Comme $\nu^0_{N'N}$ est généralement beaucoup plus grand que ω_0 et a fortiori plus grand que $\hbar/2I$ on observe dans les expériences de spectroscopie, à côté de la raie spectrale correspondant à une transition purement électronique (de fréquence $\nu^0_{N'N}$), toute une série de raies très rapprochées, se confondant presque totalement[1]). Un tel spectre est dit cannelé (ou de bandes). Ce type de spectre est caractéristique pour les molécules biatomiques (les spectres des atomes comportent des raies assez espacées dont certaines se dissocient en quelques rapprochées). Les raies faisant partie de bandes sont dues aux variations du mouvement de rotation des molécules, aussi appelle-t-on souvent ces bandes bandes de rotation. En plus des raies dues aux variations du mouvement de rotation (nombre quantique l) on observe également des raies dues aux variations des mouvements d'oscillation (nombre quantique n). Ces raies sont souvent appelées raies d'oscillation (ou de vibration).

La complexité des spectres moléculaires est donc déterminée par le fait que dans les échanges d'énergie entre la molécule et la lumière participe la molécule tout entière; ce ne sont pas seulement les états de l'électron optique qui changent, mais tout aussi bien les états d'oscillation et de rotation de la molécule elle-même. A l'heure actuelle la théorie des spectres moléculaires constitue un domaine assez bien élaboré de la mécanique atomique, qui est cependant loin d'être épuisé.

Le caractère quantique des mouvements de molécules se manifeste non seulement dans les spectres moléculaires mais aussi dans la capacité thermique des gaz biatomiques. Selon la théorie classique la capacité thermique par degré de liberté vaut $1/2\,k$, k étant la constante de Boltzmann, dont la valeur est $1{,}38 \cdot 10^{-16}$ erg/deg. Une molécule biatomique

[1]) Le fait que ces raies se confondent ou non, dépend évidemment du pouvoir séparateur du spectroscope.

possède six degrés de liberté, et sa capacité thermique devrait donc, d'après la théorie classique, être constante et égale à $7/2\ k$ [1]).

Or l'expérience montre qu'aux températures moyennes la capacité thermique est effectivement constante mais vaut $5/2\ k$, et aux basses températures $3/2\ k$ seulement. Ce résultat expérimental trouve une explication exhaustive dans la mécanique quantique.

Si à une température T l'énergie moyenne du mouvement de translation de la molécule, égale à $3/2\ kT$, est inférieure à $\hbar\omega_0$, le mouvement oscillatoire de la molécule ne s'excite pas (plus exactement ne s'excite que rarement). On peut considérer alors la molécule comme un corps rigide et admettre que son nombre de degrés de liberté est égal non pas à 6, mais à 5. On dira que les oscillations sont « gelées ». La température T_v à laquelle cela se produit est donnée par

$$3/2\ kT_v \leqslant \hbar\omega_0. \tag{54.22}$$

Pour H_2 la température de « congélation » $T_v = 4300°$. C'est précisément parce que cette température est élevée que la capacité thermique des gaz biatomiques à la température ambiante est égale à $5/2\ k$.

Lorsqu'on abaisse la température il arrive un moment où l'énergie du mouvement de translation devient inférieure au « quantum de rotation » $\hbar^2/2I$ et à partir de ce moment la rotation cesse et ne participe plus au bilan thermique. Le mouvement de rotation est lui aussi « gelé ». La température de bloquage de la rotation T_r est donnée par

$$\frac{3}{2} kT_r \leqslant \frac{\hbar^2}{2I}. \tag{54.23}$$

Lorsque $T \ll T_r$ la capacité thermique de rotation devient nulle. Il ne subsiste alors plus que la capacité thermique de mouvement de translation $3/2\ k$.

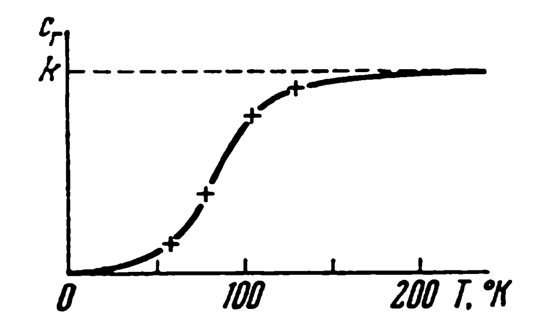


Fig. 41. Capacité thermique de la molécule H_2 correspondant aux degrés de liberté déterminés par ses mouvements de rotation.

La fig. 41 représente la dépendance de la capacité thermique de rotation c_r avec la température. On peut constater que l'accord entre la théorie quantique et l'expérience est parfait. La ligne en pointillé représente la capacité thermique selon la théorie classique. On voit qu'aux basses températures cette dernière théorie est en contradiction avec l'expérience.

---

[1]) Un des degrés de liberté est du type oscillatoire, et comme l'énergie cinétique est alors égale à l'énergie potentielle, la contribution de ce degré de liberté vaut non pas $1/2\ k$ mais $2 \cdot 1/2\ k$.

§ 55. Mouvement d'un électron dans un champ périodique

Un cas important est celui du mouvement d'un électron dans un champ potentiel périodique $U(x, y, z)$. Si le champ a une période a dans la direction OX, b dans la direction OY et c dans la direction OZ, la périodicité du champ s'exprime par les égalités

$$U(x+a, y, z) = U(x, y, z), \tag{55.1}$$

$$U(x, y+b, z) = U(x, y, z), \tag{55.1'}$$

$$U(x, y, z+c) = U(x, y, z). \tag{55.1''}$$

Un tel champ périodique existe dans des cristaux parfaits où les ions et la charge électrique moyenne qui leur est associée, présentent une répartition périodique. Il va de soi que le potentiel du champ électrique sera lui aussi une fonction périodique des coordonnées x, y, z. Si on introduit dans un tel cristal un électron, il y possédera une énergie potentielle périodique de la forme (55.1).

En toute rigueur on a alors affaire à un problème relatif à plusieurs électrons. En substituant à ce problème le problème plus simple d'un seul électron, on réalise donc une approximation. Cette approximation est sûrement valable si la vitesse de l'électron est suffisamment grande (et tant que nous ignorons les collisions non élastiques de l'électron). En ce qui concerne l'application de cette approximation à l'étude du mouvement des électrons du cristal lui-même, on n'a pas encore démontré qu'elle serait valable, bien que les conclusions auxquelles conduisent les calculs permettent d'interpréter nombre de phénomènes.

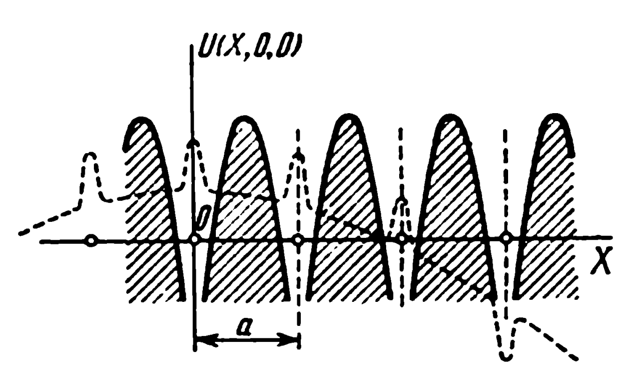


Fig. 42. Courbe de l'énergie potentielle de l'électron dans un cristal.

La courbe en pointillé représente la fonction d'onde (onde modulée)

La fig. 42 représente l'énergie potentielle d'un électron se trouvant au sein d'un cristal, en fonction de la coordonnée x, l'axe OX passant par les centres des atomes constituant le cristal. Les centres des atomes sont situés dans les points $\ldots -2a, -a, 0, +a, +2a, \ldots$ En ces points U présente un pôle de premier ordre $\left(-\frac{e^2 Z}{r}\right)$.

Pour déterminer les niveaux d'énergie que peut occuper l'électron dans un champ périodique, ainsi que les fonctions propres de l'énergie, nous aurons à résoudre l'équation de Schrödinger, que nous prendrons d'abord dans sa représentation en « x ». Cette équation s'écrit

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi + U\psi = E\psi, \tag{55.2}$$

μ est la masse de l'électron et U l'énergie potentielle satisfaisant à la condition de périodicité (55.1). Ne cherchant qu'à établir les principales caractéristiques du mouvement dans un champ périodique, nous pouvons nous contenter de ne considérer qu'un système unidimensionnel. Au lieu de (55.1) et (55.2) nous aurons alors

$$U(x+a) = U(x), \tag{55.1'''}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\psi}{dx^2} + U(x)\,\psi = E\psi. \tag{55.2'}$$

Pour procéder à une étude de cette équation il est commode de passer à la représentation en « p ». A cet effet nous poserons

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} c(k)\,\frac{e^{ikx}}{\sqrt{2\pi}}\,dk, \qquad k = k_x = \frac{p_x}{\hbar}, \tag{55.3}$$

où p_x est l'impulsion le long de l'axe OX. Développons l'expression de l'énergie potentielle U en une série de Fourier

$$U(x) = \sum_{-\infty}^{+\infty}{}' U_n e^{-\frac{2\pi i n x}{a}}, \qquad U_n = U^*_{-n}. \tag{55.4}$$

Les coefficients U_n de cette série ne sont autres que $U(x)$ dans la représentation en « p ». Portons (55.3) et (55.4) dans (55.2'):

$$\frac{\hbar^2}{2\mu}\int_{-\infty}^{+\infty} k^2 c(k)\,\frac{e^{ikx}}{\sqrt{2\pi}}\,dk + \sum_{-\infty}^{+\infty}{}' U_n \int_{-\infty}^{+\infty} c(k)\,\frac{e^{i\left(k-\frac{2\pi n}{a}\right)x}}{\sqrt{2\pi}}\,dk = E\int_{-\infty}^{+\infty} c(k)\,\frac{e^{ikx}}{\sqrt{2\pi}}\,dk. \tag{55.5}$$

En multipliant les deux membres de cette équation par $\frac{e^{-ik'x}}{\sqrt{2\pi}}$ et en intégrant par rapport à x de $-\infty$ à $+\infty$, nous obtenons des fonctions δ

$$\frac{\hbar^2}{2\mu}\int_{-\infty}^{+\infty} k^2 c(k)\,\delta(k-k')\,dk + \sum_{-\infty}^{+\infty}{}' U_n \int_{-\infty}^{+\infty} c(k)\,\delta\left(k - \frac{2\pi n}{a} - k'\right) dk = E\int_{-\infty}^{+\infty} c(k)\,\delta(k-k')\,dk. \tag{55.5'}$$

En intégrant ensuite par rapport à k et en remplaçant k' par k, nous obtenons

$$\frac{\hbar^2}{2\mu}k^2 c(k) + \sum_{-\infty}^{+\infty} U_n c\left(k + \frac{2\pi n}{a}\right) = Ec(k). \tag{55.6}$$

C'est l'équation (55.2′) dans la représentation en « p ». Elle présente la particularité de ne comporter que des $c(k)$ dont les arguments diffèrent les uns des autres d'une quantité $2\pi n/a$ ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$).

Les quantités $c(k)$, $c(k + 2\pi n/a)$ sont les inconnues que nous devons calculer. Elles sont toutes interconnectées par des équations de la forme (55.6), qu'il est facile d'écrire en remplaçant dans (55.6) k par $k + 2\pi m/a$, m étant un nombre entier. En faisant passer dans le premier membre de (55.6) le terme en E, nous pouvons écrire aussitôt les équations pour toutes les fonctions interconnectées en $c(k + 2\pi m/a)$:

$$\left.\begin{aligned}
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&m = +1, \left[\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(k + \frac{2\pi}{a}\right)^2 - E\right] c\left(k + \frac{2\pi}{a}\right) + \\
&\qquad\qquad + \sum_{-\infty}^{+\infty} U_n c\left(k + \frac{2\pi}{a} + \frac{2\pi n}{a}\right) = 0,\\
&m = 0, \quad \left[\frac{\hbar^2}{2\mu} k^2 - E\right] c(k) + \sum_{-\infty}^{+\infty} U_n c\left(k + \frac{2\pi n}{a}\right) = 0,\\
&m = -1, \left[\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(k - \frac{2\pi}{a}\right)^2 - E\right] c\left(k - \frac{2\pi}{a}\right) + \\
&\qquad\qquad + \sum_{-\infty}^{+\infty} U_n c\left(k - \frac{2\pi}{a} + \frac{2\pi n}{a}\right) = 0,\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{etc.}
\end{aligned}\right\} \quad (55.7)$$

C'est un système d'équations algébriques linéaires homogènes pour un nombre infini d'inconnues $c\left(k + \frac{2\pi m}{a}\right)$ ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$). Afin que ce système puisse avoir des solutions non nulles, il faut que son déterminant Δ soit égal à zéro. Ce déterminant dépend de E et de k (ainsi que de tous les coefficients U_n) et en général c'est une fonction transcendante de E. Aussi l'équation

$$\Delta(E, k) = 0 \qquad (55.8)$$

a une infinité de racines $E = E_1, E_2, \ldots, E_j, \ldots$, et chacune d'elles est fonction du nombre d'onde k. Il s'ensuit que le spectre énergétique d'une particule se déplaçant dans un champ périodique doit comporter plusieurs régions

$$E = E_j(k), \quad j = 1, 2, 3, \ldots \qquad (55.9)$$

à l'intérieur desquelles l'énergie est fonction du nombre d'onde k. Ces différentes régions sont appelées *bandes d'énergies permises* ou plus simplement *bandes d'énergie*.

Montrons que dans les limites de chaque bande, l'énergie est une fonction périodique du nombre d'onde k, avec une période égale à $2\pi/a$. Pour le démontrer remplaçons partout dans le système d'équations (55.7) k par $k \pm 2\pi/a$. On se rend aussitôt compte que cette substitution ne modifie que l'ordre de disposition des équations, ce qui veut dire que le système se transforme en lui-même. Donc les racines E_j restent les mêmes, de sorte que l'on peut écrire

$$E_j\left(k \pm \frac{2\pi}{a}\right) = E_j(k). \tag{55.10}$$

L'énergie est donc effectivement une fonction périodique de k, et peut donc s'exprimer par la série de Fourier

$$E_j(k) = \sum_{m=0}^{\infty} E_{jm} \cos(mak), \tag{55.11}$$

dont les coefficients E_{jm} ne dépendent que de la forme de l'énergie potentielle $U(x)$, donc de U_n [1]).

On a représenté fig. 43 des courbes typiques de la dépendance $E_j(k)$ pour les deux premières bandes E_1 et E_2. Dans la première bande l'énergie passe d'un minimum E_1' à un maximum E_1'', et dans la seconde de E_2' à E_2''. Les valeurs de E comprises entre E_1'' et E_2' ne peuvent être assumées et cet intervalle constitue une b a n d e i n t e r d i t e. Le spectre est donc constitué de segments d'un spectre continu (donc de bandes) s'éten-

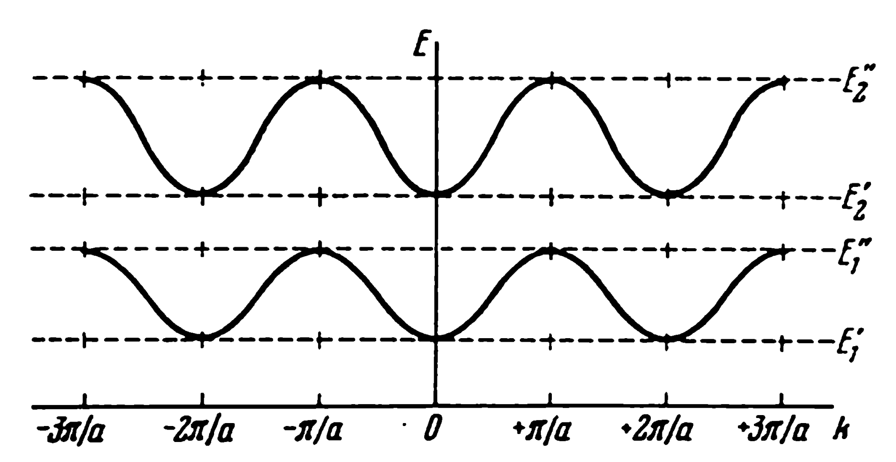


Fig. 43. Spectre énergétique et variation de l'énergie en fonction du nombre d'onde *k* d'un électron se mouvant dans un champ périodique.

dant de E_1' jusqu'à E_1'', de E_2' jusqu'à E_2'', etc. En règle générale les bandes interdites deviennent plus étroites à mesure qu'augmente le numéro de

[1]) Nous avons écrit la série toute en cosinus. La série de Fourier comporte en général aussi bien des sinus que des cosinus. Mais il est facile de conclure d'un examen de (55.7) qu'en remplaçant k par $-k$ on ne peut faire varier les coefficients de (55.7). A la suite d'une telle substitution on retrouve les mêmes coefficients. Il en résulte que E doit être une fonction paire de k.

la bande, jusqu'au moment où à la limite $j = \infty$ le spectre devient continu.

Il est tout aussi facile de trouver la forme générale des fonctions propres. A chaque valeur propre $E = E_j(k)$ correspond une solution déterminée du système d'équations (55.7). A une valeur donnée $E_j(k)$ correspond un $c_j(k)$, avec une valeur déterminée de k ou une valeur qui en diffère d'un multiple de $\frac{2\pi}{a}$. Si nous voulons exprimer $c_j(k)$ sous la forme d'une seule fonction, nous pouvons le faire en utilisant des fonctions δ:

$$c_{jk}(k') = c_j(k') \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta\left(k + \frac{2\pi n}{a} - k'\right). \tag{55.12}$$

C'est précisément la solution qui correspond à la valeur propre $E_j(k)$ et qui est donnée dans la représentation en « p » (puisque $k' = p'/\hbar$). On en déduit ψ dans la représentation en « x »

$$\psi_{jk}(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} c_{jk}(k') \frac{e^{ik'x}}{\sqrt{2\pi}} dk' =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_j(k')\, \delta\left(k + \frac{2\pi n}{a} - k'\right) \frac{e^{ik'x}}{\sqrt{2\pi}}\, dk'.$$

En intégrant par rapport à k' on obtient

$$\psi_{jk}(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_j\left(k + \frac{2\pi n}{a}\right) \frac{e^{i\left(k + \frac{2\pi n}{a}\right)x}}{\sqrt{2\pi}}. \tag{55.13}$$

En mettant e^{ikx} en facteur devant le symbole somme, il vient

$$\psi_{jk}(x) = e^{ikx} u_{jk}(x), \tag{55.14}$$

où $u_{jk}(x)$ est une certaine fonction périodique de x avec a pour période:

$$u_{jk}(x + a) = u_{jk}(x). \tag{55.15}$$

$\psi_{jk}(x)$ de l'équation (55.14) est précisément la fonction propre de l'opérateur d'énergie dans la représentation en « x », correspondant à la valeur propre $E_j(x)$, donc à la j-ième bande et au nombre d'onde k. Cette fonction représente une *onde plane* (e^{ikx}) *modulée avec la périodicité de l'énergie potentielle*. La fig. 42 représente la partie réelle de cette fonction (courbe en pointillé). La position des noyaux des atomes (pôles de la fonction $U(x)$) est marquée par des points sur l'axe OX. A proximité de ces points la fonction $\psi_{jk}(x)$ est peu différente des fonctions qui sont caractéristiques pour des atomes isolés.

Il s'ensuit immédiatement de la solution (55.13) que les états ayant une valeur bien déterminée de l'énergie ($\overline{(\Delta E)^2} = 0$) sont des états dont

l'impulsion p est indéterminée (comme c'est usuel en présence d'un champ). C'est précisément dans un état d'énergie $E_j(k)$ que l'on peut trouver des valeurs de l'impulsion égales à

$$p = \hbar\left(k + \left(\frac{2\pi n}{a}\right)\right), \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \tag{55.16}$$

avec une probabilité

$$w(p_n) = \frac{1}{2\pi\hbar}\left|c\left(k + \frac{2\pi n}{a}\right)\right|^2 \tag{55.17}$$

pour $p_n = \hbar\left(k + \frac{2\pi n}{a}\right)$. En règle générale la valeur moyenne de l'impulsion $\bar{p}$ dans l'état ψ_{jk} n'est pas nulle.

Démontrons maintenant un théorème concernant le mouvement d'un paquet d'ondes dans un champ périodique; ce théorème est similaire à celui du mouvement d'un paquet d'ondes en l'absence de champ (cf. § 7). La dépendance avec le temps des fonctions $\psi_{jk}(x)$ caractérisant des états stationnaires s'exprime par une loi harmonique avec une fréquence $\omega = \frac{E_j(k)}{\hbar}$:

$$\psi_{jk}(x, t) = \psi_{jk}(x)\, e^{-i\frac{E_j(k)t}{\hbar}}. \tag{55.18}$$

En partant de ces états formons un groupe en n'y incluant que les fonctions appartenant à une seule et même bande (j). On pourra donc omettre dans ce qui suit l'indice j. D'après la définition du paquet d'ondes nous avons

$$\psi(x, t) = \int_{k_0-\Delta k}^{k_0+\Delta k} c(k)\, e^{i(kx-\omega t)}\, u_k(x)\, dk, \tag{55.19}$$

où Δk est un petit intervalle de valeurs de k. En posant

$$k = k_0 + \delta, \quad \omega(k) = \omega(k_0) + \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 \delta + \ldots$$

et en supposant que $c(k)$ et $u_k(x)$ sont des fonctions de k lentement variables (dans la région $k_0 \pm \Delta k$), nous aurons au lieu de (55.19)

$$\psi(x, t) = c(k_0)\, u_{k_0}(x)\, e^{i(k_0x-\omega_0t)} \int_{\Delta k}^{\Delta k} e^{i\left[x-\left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t\right]\delta}\, d\delta. \tag{55.19'}$$

Les facteurs se trouvant devant le signe intégrale sont des fonctions rapidement variables de x et de t. L'intégrale par rapport à δ varie, par contre, lentement, à condition que Δk soit petit. On peut donc considérer cette intégrale comme l'amplitude du paquet $\psi(x, t)$, exactement comme nous l'avons fait au § 7.

En reprenant exactement le même raisonnement qu'au § 7 nous arrivons au résultat que le maximum d'amplitude (le « centre » du paquet) se déplace à une vitesse de groupe égale à

$$v = \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 = \frac{1}{\hbar}\left(\frac{dE(k)}{dk}\right)_0. \tag{55.20}$$

Il en résulte que l'impulsion moyenne d'un tel paquet vaut

$$\bar{p} = \mu v = \frac{\mu}{\hbar}\left(\frac{dE}{dk}\right)_0. \tag{55.21}$$

A l'aide de l'expression (55.11) de E nous pouvons obtenir la formule donnant l'impulsion moyenne d'un groupe d'états de la j-ième bande à proximité de $k_0 = k$:

$$\bar{p} = -\frac{\mu a}{\hbar}\sum_{m=1}^{\infty} E_{jm}\, m \sin(mak). \tag{55.22}$$

On voit qu'aux bords de la bande $\left(k = \pm\frac{\pi n}{a}\right)$ l'impulsion moyenne $\bar{p} = 0$. En examinant la forme des fonctions $\psi_{jk}(x)$ (55.13) on discerne aisément que dans les cas considérés nous avons affaire à des *ondes stationnaires modulées*. Pour $k \neq \pi n/a$ l'impulsion moyenne n'est pas nulle en général. Par conséquent les états caractérisés par une énergie bien déterminée en présence d'un champ périodique sont des états dont l'impulsion moyenne n'est généralement pas nulle.

Si on se limite aux deux premiers termes de la série (55.11) ($m = 0$ et $m = 1$) on trouve

$$E(k_j) = E_{j0} + E_{j1}\cos(ka). \tag{55.11'}$$

Au centre de la bande (à proximité de $k = 0$, cf. fig. 43), on peut développer (55.11') suivant les puissances de k, ce qui donne

$$E_j(k) = E_{j0} + E_{j1}\left(1 - \frac{k^2a^2}{2} + \ldots\right). \tag{55.11''}$$

Pour un mouvement libre l'énergie est égale à

$$E_k = \text{const} + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \tag{55.11'''}$$

(cf. § 7). On peut récrire (55.11'') sous la forme suivante

$$E_j(k) = \text{const} + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu^*}, \tag{55.23}$$

où μ^* est la masse dite effective

$$\frac{1}{\mu^*} = -\frac{E_{j1}a^2}{\hbar^2} = \frac{1}{\hbar^2}\left(\frac{d^2E_j(k)}{dk^2}\right)_{k=0}. \tag{55.24}$$

L'impulsion est donc

$$\bar{p} = \frac{\mu}{\mu^*}\hbar k, \tag{55.25}$$

ce qui montre qu'elle se distingue de l'impulsion d'une particule libre par le coefficient μ/μ^*. En procédant de façon similaire on peut exprimer l'énergie aux bords de la bande ($k = \pm\pi/a$). Considérons par exemple le voisinage du point $k = +\pi/a$. En posant $k = \pi/a - \xi$ on a

$$\cos(ak) = \cos(\pi - \xi a) = -\cos(\xi a).$$

Dans cette région on a

$$E_j(k) = E_{j0} - E_{j1}\left(1 - \frac{\xi^2 a^2}{2} + \ldots\right),$$

ou bien

$$E_j(k) = \text{const} + \frac{\hbar^2\xi^2}{2\mu^{**}}, \quad \xi = \frac{\pi}{a} - k, \tag{55.23'}$$

où μ^{**} est la masse effective au bord de la bande. Il s'ensuit de (55.24) que

$$\mu^{**} = -\mu^*,$$

ce qui signifie que les masses effectives au centre et au bord de la bande sont de signes contraires.

Les théorèmes que nous venons d'établir présentent un intérêt exceptionnel pour la théorie moderne des métaux [1]). Il nous est impossible de donner ici tous les détails de cette théorie qui connaît actuellement un large développement. Nous nous limiterons à quelques remarques d'un caractère très général. Le théorème relatif au mouvement d'un paquet d'ondes dans un champ périodique montre qu'en présence d'un champ périodique un électron se déplace avec une impulsion moyenne invariable qui en général n'est pas nulle (ceci a été démontré par F. Bloch dès 1927). L'existence d'une résistivité électrique dans les métaux ne peut être due qu'à ce que les métaux réels ne sont pas des milieux cristallins dont le champ est parfaitement périodique. Les déviations par rapport à une périodicité parfaite du champ déterminent une dispersion des ondes électroniques $[\psi_{jk}(x)]$ ce qui entraîne des variations de l'impulsion moyenne de l'électron $\bar{p}_{jk}$ et l'apparition concomitante d'une résistivité électrique. Ces écarts à la périodicité sont dus à deux causes principales: 1) les vibrations thermiques des atomes du métal, 2) la présence dans le réseau cristallin d'impuretés et les déformations aléatoires de taille microscopique. A mesure que l'on refroidit le métal l'amplitude des vibrations atomiques diminue, ainsi que la dispersion des ondes électroniques, et de ce fait la

[1]) Nous aurions peut-être dû généraliser ces théorèmes au cas tridimensionnel. Cependant cette généralisation se ramène à augmenter le nombre de variables (x, y, z au lieu de x, et k_x, k_y, k_z au lieu de k), tous les théorèmes conservant leur pleine validité.

résistivité électrique décroît également. Dans un cristal qui a été élaboré dans des conditions spéciales, la deuxième cause de dispersion peut être rendue négligeable et la température baissant, la résistivité du métal doit tendre vers zéro (ou plutôt vers une très faible valeur[1]). D'après la théorie classique la résistivité devrait au contraire s'accroître (du fait d'une « congélation du gaz électronique »).

La théorie quantitative de la résistivité électrique des métaux, qui a été élaborée à partir de ces considérations qualitatives, se trouve en bon accord avec l'expérience.

Notons encore un détail intéressant. Bien que les expériences de Tolman aient fermement établi que la conductibilité des métaux est due au mouvement des électrons, on dispose de données selon lesquelles, pour certains métaux, le signe de l'effet Hall est tel que l'on pourrait attribuer la conductibilité au mouvement de particules portant une charge positive. La mécanique quantique fournit une interprétation parfaitement satisfaisante de cette anomalie. On démontre que si la conductibilité d'un métal est assurée par des électrons localisés au bord d'une bande d'énergie, tout se passe comme si la conductivité était due non pas aux électrons mais à des particules portant une charge positive.

Imaginons qu'un électron se trouvant au bord d'une bande soit soumis à l'action d'un champ électrique $\mathcal{E}$. La force qui agit sur l'électron est alors égale à $e\mathcal{E}$. Sous l'action de cette force l'impulsion moyenne doit varier d'une quantité qui est égale, selon le théorème d'Ehrenfest, à

$$\frac{d\bar{p}}{dt} = e\mathcal{E}.$$

Conformément à (55.21) on trouve

$$\frac{d\bar{p}}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{\mu}{\hbar}\frac{dE}{dk}\right) = \frac{\mu}{\hbar}\frac{d^2E}{dk^2}\frac{dk}{dt}.$$

D'autre part le travail produit par seconde par le champ est

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dE}{dk}\frac{dk}{dt} = e\mathcal{E}v = e\mathcal{E}\frac{1}{\hbar}\frac{dE}{dk}.$$

On en tire

$$\frac{dk}{dt} = \frac{e\mathcal{E}}{\hbar}.$$

Comme d'après (55.23') on a

$$\frac{d^2E}{dk^2} = \frac{d^2E}{d\xi^2} = \frac{\hbar^2}{\mu^{**}},$$

[1]) On ne doit pas confondre cette baisse de résistivité avec le phénomène de « supraconductibilité » qui consiste en une disparition subite de la résistivité électrique de certains métaux lorsqu'on abaisse suffisamment la température de ces derniers.

on arrive au résultat suivant

$$\frac{d\bar{p}}{dt} = e\mathcal{E}\frac{\mu}{\mu^{**}}. \tag{55.26}$$

Dans le cas général μ^* est une grandeur positive (on s'en rend compte en remarquant que lorsque l'intensité du champ périodique diminue, $U \to 0$, c'est-à-dire que lorsque le mouvement tend vers un mouvement libre, $\mu^* \to \mu$). Mais d'après (55.25) $\mu^{**} = -\mu^* < 0$.

Donc d'après (55.26) un électron se trouvant au bord d'une bande se déplace comme s'il portait une charge e':

$$e' = e\frac{\mu}{\mu^{**}},$$

donc une charge opposée à celle de e $\left(\text{puisque } \frac{\mu}{\mu^{**}} < 0\right)$.

CHAPITRE IX

MOUVEMENT D'UNE PARTICULE CHARGÉE DANS UN CHAMP ÉLECTROMAGNÉTIQUE

§ 56. Mouvement dans un champ électromagnétique quelconque

Considérons le mouvement d'une particule de charge e et de masse μ dans un champ électromagnétique arbitraire. Soient $\mathcal{E}$ l'intensité du champ électrique et $\mathcal{H}$ l'intensité du champ magnétique. Nous pouvons exprimer ces intensités l'une à l'aide du potentiel scalaire V, et l'autre à l'aide du potentiel vecteur **A**:

$$\mathcal{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla V, \tag{56.1}$$

$$\mathcal{H} = \operatorname{rot} \mathbf{A}. \tag{56.2}$$

Nous avons montré au § 27, formule (27.9), que le hamiltonien est dans ce cas égal à

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}\hat{\mathbf{P}}^2 - \frac{e}{\mu c}(\mathbf{A}\hat{\mathbf{P}}) + \frac{i\hbar e}{2\mu c}\operatorname{div}\mathbf{A} + \frac{e^2}{2\mu c^2}\mathbf{A}^2 + eV + U, \tag{56.3}$$

où U est une fonction de forces que l'on associe pour tenir compte du cas où en dehors des forces électromagnétiques il y aurait d'autres forces.

Nous ne chercherons pas maintenant à définir les états stationnaires, étant donné qu'ils n'existent pas toujours en présence d'un champ électromagnétique arbitrairement choisi. Nous nous contenterons donc d'établir les équations de mouvement et d'en tirer quelques conclusions de caractère général.

Pour établir les équations de mouvement nous pouvons nous baser sur la théorie générale qui a été exposée au § 32. D'après (32.2) et (32.2') le problème se ramène au calcul des crochets quantiques de Poisson pour les coordonnées x, y, z et pour les impulsions $\hat{P}_x$, $\hat{P}_y$, $\hat{P}_z$, en entendant par l'opérateur $\hat{H}$ le hamiltonien (56.3) [1]).

Calculons d'abord l'opérateur de vitesse $\frac{d\hat{x}}{dt}$ $\left(\frac{d\hat{y}}{dt}\right.$ et $\frac{d\hat{z}}{dt}$ seront écrits par analogie$\left.\right)$. Nous avons

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = [\hat{H}, x] = \frac{1}{2\mu}[\hat{\mathbf{P}}^2, x] - \frac{e}{\mu c}[\mathbf{A}\hat{\mathbf{P}}, x]. \tag{56.4}$$

---

[1]) Le calcul ultérieur est analogue à celui de la théorie classique, qui est donné à l'annexe VI.

Nous avons déjà calculé le premier crochet (cf. (32.5)); il vaut $\hat{P}_x/\mu$. En ce qui concerne le second crochet nous pouvons écrire

$$[\mathbf{A}\hat{P},\, x] = [A_x \hat{P}_x,\, x] = \frac{1}{i\hbar}(xA_x \hat{P}_x - A_x \hat{P}_x x) =$$

$$= \frac{1}{i\hbar}[x A_x \hat{P}_x - A_x (x\hat{P}_x - i\hbar)] = A_x. \quad (56.5)$$

Il s'ensuit que

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\hat{X}}{dt} &= [\hat{H}, x] = \frac{1}{\mu}\left(\hat{P}_x - \frac{e}{c}A_x\right), \\ \frac{d\hat{Y}}{dt} &= [\hat{H}, y] = \frac{1}{\mu}\left(\hat{P}_y - \frac{e}{c}A_y\right), \\ \frac{d\hat{Z}}{dt} &= [\hat{H}, z] = \frac{1}{\mu}\left(\hat{P}_z - \frac{e}{c}A_z\right). \end{aligned}\right\} \quad (56.6)$$

Ces équations opératorielles coïncident exactement avec le deuxième groupe des équations classiques de Hamilton (cf. annexe VI, formule (10′)) en entendant par $\hat{P}$ non plus un opérateur mais une certaine grandeur.

L'établissement du deuxième groupe d'équations est plus compliqué. Commençons par calculer $\frac{d\hat{P}_x}{dt}$:

$$\frac{d\hat{P}_x}{dt} = [\hat{H}, \hat{P}_x] = -\frac{e}{\mu c}[\mathbf{A}\hat{\mathbf{P}}, \hat{P}_x] + \frac{i\hbar e}{2\mu c}[\operatorname{div}\mathbf{A}, \hat{P}_x] +$$

$$+ \frac{e^2}{2\mu c^2}[\mathbf{A}^2, \hat{P}_x] + [eV + U, \hat{P}_x]. \quad (56.7)$$

Calculons tous les crochets en commençant par le dernier:

$$[eV + U, \hat{P}_x] = -e\frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial x}, \quad (56.8)$$

$$\frac{e^2}{2\mu c^2}[\mathbf{A}^2, \hat{P}_x] = -\frac{e^2}{2\mu c^2}\frac{\partial \mathbf{A}^2}{\partial x} = -\frac{e^2}{\mu c^2}\left(A_x\frac{\partial A_x}{\partial x} + A_y\frac{\partial A_y}{\partial x} + A_z\frac{\partial A_z}{\partial x}\right),$$

$$\frac{i\hbar e}{2\mu c}[\operatorname{div}\mathbf{A}, \hat{P}_x] = -\frac{i\hbar e}{2\mu c}\frac{\partial \operatorname{div}\mathbf{A}}{\partial x} = -\frac{i\hbar e}{2\mu c}\left(\frac{\partial^2 A_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A_y}{\partial y\partial x} + \frac{\partial^2 A_z}{\partial z\partial x}\right),$$

$$-\frac{e}{\mu c}[\mathbf{A}\hat{\mathbf{P}}, \hat{P}_x] = \frac{e}{\mu c}\left(\frac{\partial A_x}{\partial x}\hat{P}_x + \frac{\partial A_y}{\partial x}\hat{P}_y + \frac{\partial A_z}{\partial x}\hat{P}_z\right).$$

Il s'ensuit que

$$\frac{d\hat{P}_x}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x} - e\frac{\partial V}{\partial x} + \frac{e}{\mu c}\left[\frac{\partial A_x}{\partial x}\left(\hat{P}_x - \frac{e}{c}A_x\right) + \right.$$

$$\left. + \frac{\partial A_y}{\partial x}\left(\hat{P}_y - \frac{e}{c}A_y\right) + \frac{\partial A_z}{\partial x}\left(\hat{P}_z - \frac{e}{c}A_z\right)\right] - \frac{i\hbar e}{2\mu c}\frac{\partial \operatorname{div}\mathbf{A}}{\partial x}. \quad (56.9)$$

Pour calculer la dérivée non pas de l'impulsion généralisée, mais de l'impulsion ordinaire qui vaut, d'après (56.6),

$$\mu \frac{d\hat{x}}{dt} = \hat{P}_x - \frac{e}{c} A_x, \tag{56.10}$$

on doit retrancher de (56.9) la quantité $\frac{e}{c}\frac{dA_x}{dt}$. Nous calculons d'abord $\frac{e}{c}\frac{dA_x}{dt}$. On a

$$\frac{e}{c}\frac{dA_x}{dt} = \frac{e}{c}\frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{e}{c}[\hat{H}, A_x]. \tag{56.11}$$

En y portant l'expression (56.3) de $\hat{H}$ on obtient

$$\frac{e}{c}[\hat{H}, A_x] = \frac{e}{2\mu c}[\hat{P}^2, A_x] - \frac{e^2}{\mu c^2}[\mathbf{A}\hat{P}, A_x]. \tag{56.12}$$

Calculons maintenant les crochets

$$[\hat{P}^2, A_x] = 2\left(\frac{\partial A_x}{\partial x}\hat{P}_x + \frac{\partial A_x}{\partial y}\hat{P}_y + \frac{\partial A_x}{\partial z}\hat{P}_z\right) - ih\nabla^2 A_x, \tag{56.13}$$

$$[\mathbf{A}\hat{P}, A_x] = A_x\frac{\partial A_x}{\partial x} + A_y\frac{\partial A_x}{\partial y} + A_z\frac{\partial A_x}{\partial z}. \tag{56.14}$$

On en tire

$$\frac{e}{c}\frac{dA_x}{dt} = \frac{e}{c}\frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{e}{\mu c}\left[\frac{\partial A_x}{\partial x}\left(\hat{P}_x - \frac{e}{c}A_x\right) + \right.$$
$$\left. + \frac{\partial A_x}{\partial y}\left(\hat{P}_y - \frac{e}{c}A_y\right) + \frac{\partial A_x}{\partial z}\left(\hat{P}_z - \frac{e}{c}A_z\right)\right] - \frac{ihe}{2\mu c}\nabla^2 A_x. \tag{56.15}$$

En soustrayant maintenant $\frac{e}{c}\frac{dA_x}{dt}$ (56.15) de $\frac{d\hat{P}_x}{dt}$ (56.9), il vient

$$\frac{d}{dt}\left(\hat{P}_x - \frac{e}{c}A_x\right) =$$
$$= -\frac{\partial U}{\partial x} - e\left(\frac{1}{c}\frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{\partial V}{\partial x}\right) + \frac{e}{\mu c}\left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y}\right)\left(\hat{P}_y - \frac{e}{c}A_y\right) -$$
$$- \frac{e}{\mu c}\left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x}\right)\left(\hat{P}_z - \frac{e}{c}A_z\right) + \frac{ihe}{2\mu c}\left(\nabla^2 A_x - \frac{\partial\,\mathrm{div}\,\mathbf{A}}{\partial x}\right), \tag{56.16}$$

mais comme

$$-\frac{1}{c}\frac{\partial A_x}{\partial t} - \frac{\partial V}{\partial x} = \mathcal{E}_x, \quad \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} = \mathcal{H}_z, \quad \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} = \mathcal{H}_y,$$

$$\nabla^2 A_x - \frac{\partial\,\mathrm{div}\,\mathbf{A}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial A_x}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial A_z}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial z}\right) = -\mathrm{rot}_x\,\mathcal{H}.$$

En tenant encore compte de (56.10), l'expression (56.16) nous donne

$$\mu \frac{d^2\hat{X}}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial x} + e\mathcal{E}_x + \frac{e}{c}\left[\mathcal{H}_z \frac{d\hat{Y}}{dt} - \mathcal{H}_y \frac{d\hat{Z}}{dt}\right] - \frac{ihe}{2\mu c}\,\mathrm{rot}_x \boldsymbol{\mathcal{H}}. \quad (56.17)$$

Les opérateurs de vitesse $\frac{d\hat{Y}}{dt}$ et $\frac{d\hat{Z}}{dt}$ ne sont pas commutables avec le champ $\boldsymbol{\mathcal{H}}$ (s'il n'est pas homogène), aussi est-il indiqué de symétriser l'équation (56.17):

$$\mathcal{H}_z \frac{d\hat{Y}}{dt} = \frac{1}{\mu}\mathcal{H}_z\left(\hat{P}_y - \frac{e}{c}A_y\right) = \frac{1}{\mu}\left(\hat{P}_y - \frac{e}{c}A_y\right)\mathcal{H}_z + \frac{i\hbar}{\mu}\frac{\partial \mathcal{H}_z}{\partial y},$$

$$\mathcal{H}_y \frac{d\hat{Z}}{dt} = \frac{1}{\mu}\mathcal{H}_y\left(\hat{P}_z - \frac{e}{c}A_z\right) = \frac{1}{\mu}\left(\hat{P}_z - \frac{e}{c}A_z\right)\mathcal{H}_y + \frac{i\hbar}{\mu}\frac{\partial \mathcal{H}_y}{\partial z}.$$

On en tire

$$\mathcal{H}_z \frac{d\hat{Y}}{dt} - \mathcal{H}_y \frac{d\hat{Z}}{dt} =$$

$$= \frac{1}{2}\left[\mathcal{H}_z \frac{d\hat{Y}}{dt} + \frac{d\hat{Y}}{dt}\mathcal{H}_z - \mathcal{H}_y \frac{d\hat{Z}}{dt} - \frac{d\hat{Z}}{dt}\mathcal{H}_y\right] + \frac{i\hbar}{2\mu}\,\mathrm{rot}_x \boldsymbol{\mathcal{H}}. \quad (56.18)$$

En portant (56.18) dans (56.17) on obtient finalement

$$\mu \frac{d^2\hat{X}}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial x} + e\mathcal{E}_x +$$

$$+ \frac{e}{2c}\left[\mathcal{H}_z \frac{d\hat{Y}}{dt} + \frac{d\hat{Y}}{dt}\mathcal{H}_z - \mathcal{H}_y \frac{d\hat{Z}}{dt} - \frac{d\hat{Z}}{dt}\mathcal{H}_y\right]. \quad (56.19)$$

L'expression

$$\hat{F}_x = e\hat{\mathcal{E}}_x + \frac{e}{2c}\left[\left(\mathcal{H}_z \frac{d\hat{Y}}{dt} + \frac{d\hat{Y}}{dt}\mathcal{H}_z\right) - \left(\mathcal{H}_y \frac{d\hat{Z}}{dt} + \frac{d\hat{Z}}{dt}\right)\mathcal{H}_y\right] \quad (56.20)$$

doit être considérée comme l'*opérateur de la force de Lorentz agissant dans un champ* $\mathcal{E}$, $\boldsymbol{\mathcal{H}}$ *sur une particule de charge e*. En effet l'expression classique de la force de Lorentz est

$$F_x = e\mathcal{E}_x + \frac{e}{c}\left[\mathcal{H}_z \frac{dy}{dt} - \mathcal{H}_y \frac{dz}{dt}\right].$$

Les deux autres équations pour les axes OY et OZ s'obtiennent par substitution cyclique de x, y, z.

Passant de l'équation d'opérateurs (56.19) à l'équation des valeurs moyennes (on multiplie pour cela (56.19) à gauche par $\psi^*(x, y, z, t)$ et à droite par $\psi(x, y, z, t)$, puis on intègre le tout en étendant l'intégration

à tout l'espace), on obtient l'équation d'Ehrenfest relative au mouvement d'une particule chargée dans un champ électromagnétique

$$\mu \overline{\frac{d^2X}{dt^2}} = -\overline{\frac{\partial U}{\partial x}} + e\bar{\mathcal{E}}_x + \frac{e}{2c}\left[\overline{\left(\mathcal{H}_z \frac{dY}{dt} + \frac{dY}{dt}\mathcal{H}_z\right)} - \right.$$
$$\left. - \overline{\left(\mathcal{H}_y \frac{dZ}{dt} + \frac{dZ}{dt}\mathcal{H}_y\right)}\right]. \quad (56.21)$$

Cette équation est en tout point analogue à l'équation classique de Newton

$$\mu \frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial x} + e\,\mathcal{E}_x + \frac{e}{c}\left(\mathcal{H}_z \frac{dy}{dt} - \mathcal{H}_y \frac{dz}{dt}\right). \quad (56.21')$$

Considérons maintenant le cas particulier de mouvement dans des champs électrique et magnétique homogènes. $\mathcal{E}$ et $\mathcal{H}$ sont alors indépendants des coordonnées et sont donc commutables avec les opérateurs $\frac{d\hat{X}}{dt}$, $\frac{d\hat{Y}}{dt}$ et $\frac{d\hat{Z}}{dt}$. De ce fait au lieu de l'équation (56.21) on a pour les champs homogènes

$$\mu \frac{d^2\bar{x}}{dt^2} = e\,\mathcal{E}_x + \frac{e}{c}\left(\mathcal{H}_z \frac{d\bar{y}}{dt} - \mathcal{H}_y \frac{d\bar{z}}{dt}\right), \quad (56.22)$$

$\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$ étant les coordonnées du centre du paquet d'ondes. La comparaison avec (56.21') signifie que le mouvement du centre du paquet d'ondes s'effectue selon les lois de la mécanique classique comme celui d'une particule de charge e et de masse μ.

En l'absence de champ magnétique, au lieu de (56.22) nous aurons

$$\mu \frac{d^2\bar{x}}{dt^2} = \mathcal{E} e_x, \quad \bar{x} = \frac{e\,\mathcal{E}_x}{2\mu} t^2 + \bar{v}_0 t + \bar{x}_0, \quad (56.23)$$

cela signifie que nous aurons alors affaire à un mouvement uniformément accéléré du centre du paquet d'ondes. Remarquons que dans un champ électrique homogène les solutions stationnaires n'existent pas (les fonctions d'onde correspondantes tendent vers l'infini pour $x = \pm\infty$, selon le sens du champ $\mathcal{E}_x$). En effet d'après (56.23) pour $t = \infty$ le centre du paquet d'ondes doit se trouver à l'infini, ce qui s'interprète en disant que le champ chasse les particules dans le sens d'une diminution de l'énergie potentielle. .

Dans un champ magnétique il existe des solutions stationnaires (cf. § 57); elles existent aussi en présence de champs magnétique et électrique superposés, à condition qu'ils soient mutuellement perpendiculaires.

Il résulte de (56.1) et (56.2) que si à la place des potentiels $\mathbf{A}$ et V on introduit deux autres potentiels $\mathbf{A}'$ et V' qui sont liés aux premiers par les relations

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla f, \quad (56.24)$$

$$V' = V - \frac{1}{c}\frac{\partial f}{\partial t}, \quad (56.25)$$

où f représente une fonction arbitraire des coordonnées et du temps, les potentiels $\mathbf{A}'$ et V' caractérisent le même champ que $\mathbf{A}$ et V. On a en effet

$$\mathcal{E}' = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}'}{\partial t} - \nabla V' = \mathcal{E} - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\nabla f + \frac{1}{c}\nabla\frac{\partial f}{\partial t} = \mathcal{E},$$

$$\mathcal{H}' = \operatorname{rot} \mathbf{A}' = \mathcal{H} + \operatorname{rot}(\nabla f) = \mathcal{H}.$$

Ceci montre que les potentiels $\mathbf{A}$ et V sont parfaitement arbitraires, jusqu'aux transformations (56.24) et (56.25) y compris. Or comme les potentiels figurent dans l'expression du hamiltonien $\hat{H}$ on pourrait penser que les conclusions physiques que l'on peut en tirer doivent dépendre du choix de $\mathbf{A}$ et de V. Cependant il n'en est rien. Les résultats physiques ne dépendent que de la nature du champ $\mathcal{E}$, $\mathcal{H}$ et non des potentiels $\mathbf{A}$ et V. Dans l'équation de mouvement (56.21) ne figurent que les intensités des champs, les potentiels en étant exclus. Cet exemple confirme le bien fondé de notre affirmation.

Nous laissons au lecteur le soin de démontrer par substitution directe le problème suivant. Connaissant la solution de l'équation de Schrödinger

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi, \tag{56.26}$$

où $\hat{H}$ est le hamiltonien (56.3), la solution ψ' de l'équation de Schrödinger

$$i\hbar\frac{\partial\psi'}{\partial t} = \hat{H}'\psi', \tag{56.26'}$$

où $\hat{H}'$ se distingue de $\hat{H}$ par la substitution de $\mathbf{A}'$ et V' à $\mathbf{A}$ et V par application des formules (56.24) et (56.25), peut être obtenue à partir de la solution connue ψ à l'aide de la formule

$$\psi' = \psi e^{\frac{ie}{\hbar c}f}. \tag{56.27}$$

Puisque f est une fonction réelle, on doit avoir

$$|\psi'|^2 = |\psi|^2, \tag{56.28}$$

$$\mathbf{J}' = \frac{i\hbar}{2\mu}(\psi'\nabla\psi'^* - \psi'^*\nabla\psi') - \frac{e}{\mu c}\mathbf{A}'|\psi'|^2 =$$

$$= \frac{i\hbar}{2\mu}(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi) - \frac{e}{\mu c}\mathbf{A}|\psi|^2 = \mathbf{J} \tag{56.29}$$

(ceci pour la raison que $\nabla\psi' = \nabla\psi e^{\frac{ie}{\hbar c}f} + \frac{ie}{\hbar c}\nabla f\cdot\psi'$).

Ceci montre que la probabilité de présence de la particule et la densité de courant restent inchangées lorsqu'on modifie les potentiels selon (56.24) et (56.25), le champ électromagnétique restant le même. On démontre de même que toutes les autres grandeurs physiques restent inaltérées dans ces conditions.

Cette propriété de l'équation de Schrödinger porte le nom d'*invariance électromagnétique*[1]).

[1]) Les équations classiques de Hamilton présentent la même propriété (cf. annexe VI).

§ 57. Mouvement d'une particule chargée libre dans un champ magnétique homogène

Orientons l'axe OZ le long du champ magnétique. Les composantes du champ seront alors $\mathcal{H}_x = \mathcal{H}_y = 0$, $\mathcal{H}_z = \mathcal{H}$.

Posons que le potentiel vecteur **A** soit de la forme

$$A_x = -\mathcal{H}y, \quad A_y = A_z = 0. \tag{57.1}$$

Cette équation définit précisément le champ que nous avons choisi (ce qui justifie le choix de **A**)

$$\mathcal{H}_x = 0, \quad \mathcal{H}_y = 0, \quad \mathcal{H}_z = -\frac{\partial A_x}{\partial y} = \mathcal{H}. \tag{57.2}$$

Nous supposerons qu'il n'y a pas d'autres champs ($U = 0$, $V = 0$); l'équation de Schrödinger pour les états stationnaires s'écrit donc selon (56.3) sous la forme

$$\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi - \frac{i\hbar e}{\mu c}\mathcal{H}y\frac{\partial\psi}{\partial x} + \frac{e^2}{2\mu c^2}\mathcal{H}^2y^2\psi = E\psi. \tag{57.3}$$

Nous pouvons procéder aussitôt à une séparation de variables en posant

$$\psi(x, y, z) = e^{i(\alpha x + \beta z)}\varphi(y), \tag{57.4}$$

où α et β sont des constantes.

Portant (57.4) dans (57.3) nous obtenons l'équation de la fonction $\varphi(y)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\varphi}{dy^2} + \frac{e\hbar\alpha}{\mu c}\mathcal{H}y\varphi + \frac{e^2\mathcal{H}^2}{2\mu c^2}y^2\varphi = \left(E - \frac{\hbar^2\alpha^2}{2\mu} - \frac{\hbar^2\beta^2}{2\mu}\right)\varphi. \tag{57.5}$$

Il est facile de ramener cette dernière équation à celle de l'oscillateur harmonique en posant

$$y = y' - \frac{\hbar\alpha c}{e\mathcal{H}}, \tag{57.6}$$

$$\omega_0 = \frac{e\mathcal{H}}{\mu c}, \tag{57.6'}$$

$$\varepsilon = E - \frac{\hbar^2\beta^2}{2\mu}. \tag{57.6''}$$

Après quelques transformations l'équation précédente se réduit à l'équation

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\varphi}{dy'^2} + \frac{\mu\omega_0^2}{2}y'^2\varphi = \varepsilon\varphi. \tag{57.7}$$

Or, c'est l'équation d'un oscillateur de masse μ et de fréquence ω_0 (cf. (47.3)).

En se basant sur les solutions connues de l'équation d'un oscillateur, nous pouvons écrire immédiatement les solutions que nous cherchons

$$\varphi_n(y') = e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi), \tag{57.8}$$

$$\xi = \sqrt{\frac{\mu\omega_0}{\hbar}}\, y' = \sqrt{\frac{\mu\omega_0}{\hbar}}\left(y + \frac{\hbar\alpha c}{e\mathcal{H}}\right), \tag{57.9}$$

$$\varepsilon = \hbar\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{57.10}$$

Il s'ensuit que les fonctions propres de la particule soumise à l'action de ce champ seront

$$\psi_{n\alpha\beta}(x, y, z) = e^{i(\alpha x + \beta z)} e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi), \tag{57.11}$$

et les niveaux quantiques correspondants seront donnés par la formule

$$E_n(\beta) = \frac{e\hbar\mathcal{H}}{\mu c}\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2\beta^2}{2\mu}, \tag{57.12}$$

avec $n = 0, 1, 2, \ldots$

Le dernier terme du second membre est l'énergie cinétique du mouvement le long de l'axe OZ (le long du champ) tandis que le premier terme

$$E_n(0) = \frac{e\hbar\mathcal{H}}{\mu c}\left(n + \frac{1}{2}\right) \tag{57.12'}$$

représente l'énergie du mouvement dans le plan x, y perpendiculaire au champ magnétique. Nous pouvons exprimer cette énergie en termes de l'énergie potentielle du courant, présentant dans le champ $\boldsymbol{\mathcal{H}}$ (0, 0, $\mathcal{H}$) un moment magnétique $\mathfrak{M}$. On posera

$$E_n(0) = -(\mathfrak{M}\boldsymbol{\mathcal{H}}) = -\mathfrak{M}_z\mathcal{H} = \mathfrak{M}_B(2n + 1)\mathcal{H}. \tag{57.13}$$

Cette formule montre que la projection du moment magnétique sur la direction du champ magnétique $\mathfrak{M}_z$ est un multiple entier du magnéton de Bohr $\mathfrak{M}_B$.

La mise en évidence de la quantification de l'énergie d'une particule libre se déplaçant dans un champ magnétique est un résultat important de la mécanique quantique, puisqu'il détermine l'apparition dans le gaz électronique de propriétés diamagnétiques; conformément à la théorie classique le gaz électronique ne saurait être diamagnétique.

Les fonctions propres (57.11) sont parfaitement conformes à la loi classique du mouvement dans un champ magnétique. D'après la théorie classique nous devons observer un mouvement circulaire dans le plan x, y de fréquence ω_0 (c'est précisément cette composante du mouvement qui est quantifiée), superposé à un mouvement de translation libre le long de l'axe OZ [1]).

[1]) Voir annexe X où l'on donne le calcul correspondant d'après la mécanique classique.

En effet la fonction d'onde (57.11) implique que l'impulsion généralisée le long de OX est égale à $p_x^0 = \hbar\alpha$ et le long de OZ à $p_z^0 = \hbar\beta$. Le long de l'axe OY on observera un mouvement harmonique de fréquence ω_0 centré sur la position d'équilibre définie par $y_0 = \frac{cp_x^0}{e\mathcal{H}}$. Selon la mécanique classique l'impulsion le long de OX doit être constante, ce qui ne s'oppose nullement à ce qu'il se produise le long de cet axe une oscillation harmonique autour d'une position d'équilibre x_0 puisque $p_x = \mu v_x + \frac{e}{c} A_x$ et non pas μv_x!

Comme l'impulsion généralisée p_x^0 détermine la position d'équilibre y_0, l'énergie de mouvement $E_n(\beta)$ ne dépend pas de p_x^0.

Le fait que la solution que fournit la mécanique quantique semble impliquer un mouvement harmonique le long du seul axe OY, tandis que le mouvement circulaire prévu par la mécanique classique implique une oscillation harmonique le long de deux axes OY et OX (avec une différence de phase égale à $\pi/2$), tient à ce que la fonction d'onde $\psi_{n\alpha\beta}(x, y, z)$ (57.11) caractérise un état dont la position d'équilibre x_0 par rapport aux oscillations le long de OX reste indéterminée.

Puisque l'énergie $E_n(\beta)$ ne dépend pas de α, nous avons affaire à une dégénérescence infiniment grande, correspondant à toutes les positions d'équilibre x_0 imaginables. Par conséquent à l'énergie $E_n(\beta)$ répond non seulement la solution $\psi_{n\alpha\beta}$ que nous avons trouvée, mais aussi toutes les fonctions d'onde telles que

$$\psi_{n\beta}(x, y, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} c(\alpha)\, e^{i(\alpha x + \beta z)}\, e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi)\, d\alpha,$$

$c(\alpha)$ étant une fonction arbitraire de α.

Il est notamment possible de choisir une fonction $c(\alpha)$ telle que la solution $\psi_{n\beta}$ correspondrait à une position d'équilibre sur l'axe OX parfaitement déterminée (x_0).

CHAPITRE X

MOMENTS CINÉTIQUE ET MAGNÉTIQUE PROPRES DE L'ÉLECTRON (SPIN DE L'ÉLECTRON)

§ 58. Preuves expérimentales de l'existence du spin de l'électron

La théorie du mouvement d'une particule chargée dans un champ magnétique, que nous avons exposée au paragraphe précédent, est loin d'être complète. C'est qu'en plus des moments cinétique et magnétique apparaissant du fait du déplacement du centre de masse de l'électron, il est nécessaire de lui attribuer des moments cinétique et magnétique propres, comme si l'électron était non pas un point matériel, mais une toupie chargée tournant sur elle-même. Ces moments cinétique et magnétique propres sont dits « d e s p i n » (pour les distinguer des moments cinétique et magnétique de l'électron, que nous appellerons dorénavant moments o r b i t a u x). Le phénomène lui-même porte le nom de s p i n de l'électron.

Nous allons exposer les données expérimentales qui confirment l'existence du spin. Une indication simple et directe témoignant de l'existence du spin est fournie par les expériences de Stern et Gerlach relatives à la quantification spatiale (§ 3). Stern et Gerlach ont observé qu'un pinceau d'atomes d'hydrogène dont on pouvait être certain qu'ils se trouvaient à l'état s était scindé en deux. Dans cet état aussi bien le moment mécanique que le moment magnétique orbitaux sont nuls. Or le fait que le pinceau atomique était dévié par le champ magnétique appliqué, témoigne de ce que les atomes se trouvant à l'état s possèdent un moment magnétique. Le fait que le pinceau d'atomes ne soit scindé qu'en deux et seulement deux faisceaux indique que la projection de ce moment magnétique ne peut assumer que deux valeurs distinctes. Les résultats de mesure montrent qu'en valeur absolue ce moment était égal au magnéton de Bohr $\mathfrak{M}_B$. On voit donc qu'un atome ne possédant qu'un seul électron et se trouvant dans l'état s présente un moment magnétique $\mathfrak{M}$ dont les projections sur l'axe du champ magnétique appliqué ne peuvent assumer que deux valeurs $\pm \mathfrak{M}_B$.

L'existence de ce moment magnétique dans un état ne pouvant présenter de moment orbital ne peut être expliquée qu'en postulant que ce moment magnétique est propre à l'électron lui-même. Cette hypothèse se trouve étayée encore par les faits suivants. Les raies spectrales des atomes, même de ceux qui ne possèdent qu'un seul électron optique, s'avè-

rent être plus complexes que l'on pourrait s'y attendre d'après la théorie du mouvement de l'électron dans un champ de forces centrales, que nous avons exposée ci-dessus. Aussi, par exemple, pour l'atome de sodium, on observe non pas une raie spectrale (*a*) (fig. 44), déterminée par la transition $2p \to 1s$, mais deux raies très proches l'une de l'autre (*b*, *c*) provenant de deux niveaux très rapprochés. C'est le d o u b l e t de Na (constitué par les raies 5895,93 Å et 5889,96 Å).

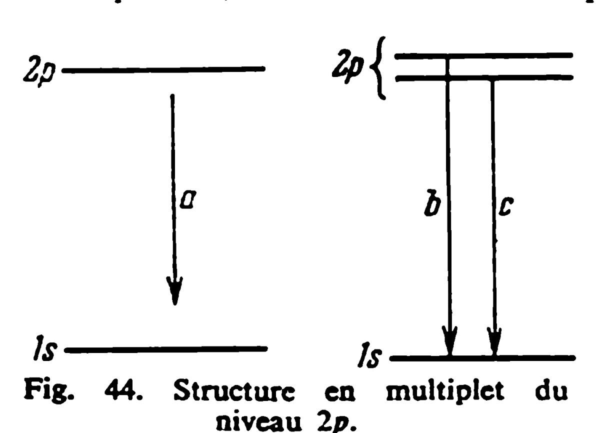


Fig. 44. Structure en multiplet du niveau $2p$.
Les transitions *b* et *c* donnent naissance à deux raies rapprochées (doublet)

On doit donc admettre que le terme *p* de Na est constitué de deux niveaux très rapprochés. On observe une structure similaire des raies spectrales pour d'autres atomes et on l'appelle s t r u c t u r e e n m u l t i p l e t.

La théorie du mouvement de l'électron dans un champ de forces centrales montre que le terme $2p$ ($n = 2$, $l = 1$) est constitué de trois niveaux confondus ($m = 0, \pm 1$) et non pas de deux niveaux très voisins. L'éclatement de trois niveaux confondus ne peut se produire qu'en présence d'un champ extérieur, tandis que le doublet (*b*, *c*) s'observe en l'absence de tout champ appliqué.

L'hypothèse suivant laquelle l'électron posséderait un moment magnétique propre $\mathfrak{M}_B$ permet d'expliquer sans difficulté l'origine du dédoublement des termes spectraux des atomes monovalents. Dans tous les états de l'atome (*p*, *d*, ...), exception faite de l'état *s* dans lequel le moment orbital est nul, il existe des courants électriques (cf. § 53). Ces courants créent un champ magnétique interne. Suivant l'orientation du moment magnétique du spin de l'électron (dans le sens du champ ou en sens contraire) on distingue deux états d'énergies légèrement différentes, en conséquence de quoi chacun des niveaux *p*, *d*, ... se scinde en deux niveaux voisins (cf. § 62).

Nous verrons dans ce qui suit que l'éclatement des raies spectrales des atomes en présence d'un champ magnétique (effet Zeeman, § 74) exige également que l'on fasse appel à l'hypothèse de l'existence du spin de l'électron pour en donner une interprétation valable.

Considérons maintenant le problème du moment cinétique propre de l'électron. Désignons-le par *s*. Si la projection s_z de ce moment sur un axe *OZ* arbitrairement choisi était égale à un nombre entier de la valeur de la constante de Planck $m_s\hbar$ (comme cela se produit pour le moment orbital) on pourrait s'attendre à au moins trois orientations différentes du spin: $m_s = 0, \pm 1$. Or les résultats cités des expériences de Stern et Gerlach, ainsi que le dédoublement des niveaux *p*, *d*, ... montrent que seules deux orientations du spin de l'électron sont possibles. Ces données

factuelles ont conduit les physiciens hollandais Uhlenbeck et Goudsmit (1925) à postuler que la *projection du moment cinétique propre de l'électron* s_z *sur un axe quelconque serait égale à un multiple entier de la demi-valeur de la constante de Planck*, et ne peut assumer que deux valeurs

$$s_z = \pm \frac{\hbar}{2}. \qquad (58.1)$$

Conformément aux données factuelles Uhlenbeck et Goudsmit ont complété cette hypothèse en postulant que l'électron posséderait un *moment magnétique propre* $\mathfrak{M}$ dont les projections $\mathfrak{M}_z$ sur un axe quelconque ne peuvent assumer que deux valeurs

$$\mathfrak{M}_z = \pm \mathfrak{M}_B = \pm \frac{e\hbar}{2\mu c}. \qquad (58.2)$$

Il s'ensuit de (58.1) et (58.2) que le rapport du moment magnétique de spin au moment cinétique de spin doit être égal à $-\frac{e}{\mu c}$

$$\mathfrak{M} = -\frac{e}{\mu c}\mathbf{s}, \qquad (58.3)$$

tandis que le rapport des moments orbitaux vaut $-\frac{e}{2\mu c}$ (§ 53).

L'existence du rapport (58.3) entre les moments magnétique et cinétique a été établie dès 1915 dans les expériences d'Einstein et de Haas. En bref, l'idée de ces expériences se ramène à ceci: on suspend à l'aide de fils un barreau ferromagnétique *I* de telle manière qu'il puisse tourner autour de son axe (fig. 45). Si on inverse le sens du champ magnétique longitudinal $\mathcal{H}$ on inverse le sens de l'aimantation du barreau, c.-à-d. son moment magnétique $\mathfrak{M}$. Mais comme le moment magnétique est proportionnel au moment cinétique

$$\mathfrak{M} = -\frac{e}{2\mu c}\mathbf{M}, \qquad (58.4)$$

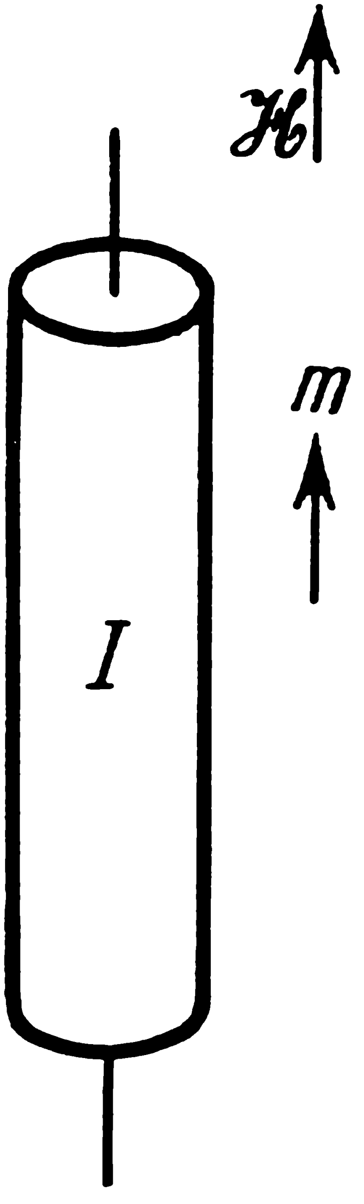


Fig. 45. Schéma illustrant l'expérience d'Einstein et de Haas.

le moment cinétique **M** de tous les électrons contenus dans le barreau doit également changer [1]). De ce fait le barreau entre en rotation et tord

[1]) On notera que la formule (58.4) concerne dans ce cas le moment global de tous les électrons. Etant donné que cette formule est valable pour chacun des électrons contenus dans le barreau, elle doit l'être pour l'ensemble des électrons.

le fil de suspension. Connaissant l'angle de torsion on peut déterminer **M** et vérifier par là la valeur du rapport $\frac{\mathfrak{M}}{M}$. Pour les électrons ce rapport doit être négatif (puisque la charge de l'électron est égale à $-e$). C'est ce que donne effectivement l'expérience, démontrant par là que l'aimantation d'une pièce de métal ferromagnétique est déterminée par le mouvement des électrons. Cependant on a trouvé que le rapport était égal à $-\frac{e}{\mu c}$ et non à $-\frac{e}{2\mu c}$. Pour le mouvement orbital des électrons, aussi bien la mécanique classique que la mécanique quantique indiquent que le rapport doit être égal à $-\frac{e}{2\mu c}$. Mais si on admet que l'aimantation provient non pas du mouvement orbital de l'électron, mais de son spin, on trouve que le rapport $\frac{\mathfrak{M}}{M}$ doit être égal à $-\frac{e}{\mu c}$, conformément au résultat expérimental. Cette hypothèse a permis non seulement d'interpréter les résultats de l'expérience d'Einstein et de Haas, mais aussi de donner une base à la théorie moderne du ferromagnétisme (cf. § 130).

Notons qu'actuellement l'existence du spin de l'électron peut être considérée comme une conséquence de la théorie relativiste de l'électron élaborée par Dirac. Mais l'exposé de cette théorie se situe en dehors du cadre de ce livre [1]).

§ 59. Opérateur de spin de l'électron

Passons maintenant à la formulation mathématique de l'hypothèse d'Uhlenbeck et Goudsmit.

Conformément aux principes généraux de la mécanique quantique le moment cinétique propre de l'électron (pour abréger nous dirons dorénavant le spin de l'électron) doit pouvoir être représenté par un opérateur linéaire autoconjugué. Notons par $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$, $\hat{s}_z$ les opérateurs des projections du spin sur les axes de coordonnées. Pour déterminer la forme de ces opérateurs, nous exigerons qu'ils soient soumis aux mêmes règles de commutation que les composantes du moment orbital $\hat{M}_x$, $\hat{M}_y$, $\hat{M}_z$. En remplaçant alors dans (25.5) $\hat{M}$ par $\hat{s}$, nous aurons [2])

$$\left.\begin{aligned} \hat{s}_x\hat{s}_y - \hat{s}_y\hat{s}_x &= i\hbar\hat{s}_z, \\ \hat{s}_y\hat{s}_z - \hat{s}_z\hat{s}_y &= i\hbar\hat{s}_x, \\ \hat{s}_z\hat{s}_x - \hat{s}_x\hat{s}_z &= i\hbar\hat{s}_y. \end{aligned}\right\} \tag{59.1}$$

[1]) Dirac a montré que l'équation relativiste du mouvement de l'électron conduit automatiquement à la conclusion que l'électron doit avoir un moment magnétique (58.2) et un moment cinétique (58.1); il a donc justifié par la théorie l'hypothèse d'Uhlenbeck et Goudsmit (cf. P. A. M. Dirac, *The principles of Quantum Mechanics*, 4th ed. Oxford, At the Clarendon Press, 1958).

[2]) En utilisant la théorie des groupes, on démontre que les règles (59.1) sont les seules qui soient acceptables.

Selon l'hypothèse qui a été faite la projection du spin sur une direction arbitraire ne peut assumer que l'une des deux valeurs: $\pm\hbar/2$. Les opérateurs $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$, $\hat{s}_z$ doivent donc s'exprimer par des matrices du deuxième ordre, puisqu'une telle matrice une fois diagonalisée ne comporte que deux termes diagonaux et ne possède donc que deux valeurs propres. En posant

$$\hat{s}_x = \frac{\hbar}{2}\sigma_x, \quad \hat{s}_y = \frac{\hbar}{2}\sigma_y, \quad \hat{s}_z = \frac{\hbar}{2}\sigma_z, \tag{59.2}$$

nous pouvons donc affirmer que les opérateurs σ_x, σ_y, σ_z (matrices de spin) doivent s'exprimer par des matrices du deuxième ordre telles que

$$\sigma_x = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{vmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{vmatrix}, \sigma_z = \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{vmatrix}, \tag{59.3}$$

dont les valeurs propres sont ± 1. En portant (59.2) dans (59.1) et divisant par $\hbar^2/4$ il vient

$$\sigma_x\sigma_y - \sigma_y\sigma_x = 2\,i\sigma_z, \tag{59.4}$$

$$\sigma_y\sigma_z - \sigma_z\sigma_y = 2\,i\sigma_x, \tag{59.4'}$$

$$\sigma_z\sigma_x - \sigma_x\sigma_z = 2\,i\sigma_y. \tag{59.4''}$$

σ_x, σ_y, σ_z ont pour valeurs propres ± 1, les valeurs propres des opérateurs σ_x^2, σ_y^2, σ_z^2 sont donc égales à $+1$. Par conséquent dans leur représentation propre ces dernières matrices doivent être de la forme

$$\sigma_x^2 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad \sigma_y^2 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad \sigma_z^2 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}, \tag{59.5}$$

ce sont donc des matrices unités δ:

$$\delta = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}. \tag{59.6}$$

Une matrice unité se conserve en tant que telle quelle que soit la représentation utilisée (cf. § 40). Aussi les matrices σ_x^2, σ_y^2, σ_z^2 sont de la forme (59.5) quelle que soit la représentation utilisée. Considérons maintenant la combinaison

$$2\,i(\sigma_x\sigma_y + \sigma_y\sigma_x) = 2\,i\sigma_x\sigma_y + \sigma_y 2\,i\sigma_x.$$

En nous basant sur (59.4) nous pouvons mettre cette égalité sous la forme suivante

$$(\sigma_y\sigma_z - \sigma_z\sigma_y)\sigma_y + \sigma_y(\sigma_y\sigma_z - \sigma_z\sigma_y) = \sigma_y\sigma_z\sigma_y - \sigma_z\sigma_y^2 + \\ + \sigma_y^2\sigma_z - \sigma_y\sigma_z\sigma_y = \sigma_y^2\sigma_z - \sigma_z\sigma_y^2;$$

mais comme $\sigma_y^2 = \delta$ est une matrice unité, on écrira

$$\sigma_y^2 \sigma_z = \sigma_z \sigma_y^2,$$

et par conséquent

$$\sigma_x \sigma_y = -\sigma_y \sigma_x, \tag{59.7}$$

ce qui signifie que les matrices σ_x et σ_y sont comme on dit a n t i c o m m u t a t i v e s.

En combinant (59.7) et (59.4) et effectuant une permutation cyclique de σ_x, σ_y, σ_z on obtient

$$\left.\begin{aligned} \sigma_x \sigma_y &= -\sigma_y \sigma_x = i\sigma_z, \\ \sigma_y \sigma_z &= -\sigma_z \sigma_y = i\sigma_x, \\ \sigma_z \sigma_x &= -\sigma_x \sigma_z = i\sigma_y. \end{aligned}\right\} \tag{59.8}$$

Déterminons maintenant la forme explicite des matrices σ_x, σ_y, σ_z. Supposons, par exemple, que la matrice σ_z a été ramenée à la forme diagonale. Etant donné que ses valeurs propres sont ± 1, sous la forme diagonale la matrice σ_z s'écrit

$$\sigma_z = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}. \tag{59.9}$$

On démontre aisément que dans cette même représentation les deux autres matrices σ_x, σ_y s'écrivent

$$\sigma_x = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix}. \tag{59.9'}$$

Pour démontrer ces résultats formons les produits $\sigma_z \sigma_x$ et $\sigma_x \sigma_z$. D'après la règle de multiplication des matrices (§ 40) nous avons

$$\sigma_z \sigma_x = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ -a_{21} & -a_{22} \end{vmatrix},$$

$$\sigma_x \sigma_z = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & -a_{12} \\ a_{21} & -a_{22} \end{vmatrix}.$$

D'après (59.8) nous écrirons

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ -a_{21} & -a_{22} \end{vmatrix} = -\begin{vmatrix} a_{11} & -a_{12} \\ a_{21} & -a_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -a_{11} & a_{12} \\ -a_{21} & a_{22} \end{vmatrix},$$

ce qui donne

$$a_{11} = -a_{11}, \quad a_{12} = a_{12}, \quad -a_{21} = -a_{21}, \quad -a_{22} = a_{22},$$

autrement dit,

$$a_{11} = 0, \quad a_{22} = 0.$$

Ainsi donc la matrice σ_x s'écrira

$$\sigma_x = \begin{vmatrix} 0 & a_{12} \\ a_{21} & 0 \end{vmatrix}. \tag{59.10}$$

Formons maintenant σ_x^2:

$$\sigma_x^2 = \begin{vmatrix} 0 & a_{12} \\ a_{21} & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 0 & a_{12} \\ a_{21} & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{12}a_{21} & 0 \\ 0 & a_{12}a_{21} \end{vmatrix}.$$

En l'identifiant avec (59.5) on obtient $a_{12}a_{21} = 1$. La matrice doit être autoconjuguée, soit $a_{12} = a_{21}^*$. En conséquence $|a_{12}|^2 = 1$. Il en résulte que

$$\sigma_x = \begin{vmatrix} 0 & e^{i\alpha} \\ e^{-i\alpha} & 0 \end{vmatrix}, \tag{59.11}$$

α étant un nombre réel.

En procédant de même nous trouvons

$$\sigma_y = \begin{vmatrix} 0 & e^{i\beta} \\ e^{-i\beta} & 0 \end{vmatrix}. \tag{59.11'}$$

En multipliant σ_x par σ_y, puis σ_y par σ_x, et en tenant compte de (59.8) on arrive à

$$\begin{vmatrix} e^{i(\alpha-\beta)} & 0 \\ 0 & e^{-i(\alpha-\beta)} \end{vmatrix} = -\begin{vmatrix} e^{-i(\alpha-\beta)} & 0 \\ 0 & e^{i(\alpha-\beta)} \end{vmatrix},$$

d'où

$$e^{i(\alpha-\beta)} = -e^{-i(\alpha-\beta)},$$

ce qui donne $\alpha - \beta = \pi/2$. Ainsi toutes les relations se trouvent satisfaites, quelle que soit la valeur de α. Nous pouvons donc poser $\alpha = 0$, $\beta = -\pi/2$. Substituant ces valeurs dans (59.11) et (59.11') on retrouve (59.9').

En vertu de (59.2) on obtient à partir de (59.9) et (59.9') les matrices des opérateurs $\hat{s}_x$, $\hat{s}_z$, $\hat{s}_z$ dans la représentation où $\hat{s}_z$ est diagonale (représentation en s_z):

$$\hat{s}_x = \begin{vmatrix} 0 & \frac{\hbar}{2} \\ \frac{\hbar}{2} & 0 \end{vmatrix}, \quad \hat{s}_y = \begin{vmatrix} 0 & -i\frac{\hbar}{2} \\ i\frac{\hbar}{2} & 0 \end{vmatrix}, \quad \hat{s}_z = \begin{vmatrix} \frac{\hbar}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar}{2} \end{vmatrix}. \tag{59.12}$$

Remarquons que les indices 1 et 2 servant à indexer les éléments des matrices σ et s acquièrent maintenant que nous avons fixé la représentation une signification concrète: l'indice 1 se rapporte à la première des valeurs propres $s_z = +\frac{\hbar}{2}$ et l'indice 2 à la seconde $s_z = -\frac{\hbar}{2}$.

Formons maintenant l'opérateur du carré du spin électronique. D'après (59.12) on a

$$\hat{s}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = \frac{3}{4}\hbar^2\,\delta. \tag{59.13}$$

En introduisant les nombres quantiques m_s et l_s, définissant respectivement la projection du spin sur une direction quelconque OZ et le carré du spin, nous pouvons donner les formules de la quantification du spin, en complète analogie avec les formules (51.9) et (51.10) concernant le moment orbital

$$s^2 = \hbar^2 l_s (l_s + 1), \quad l_s = \frac{1}{2}\cdot \tag{59.14}$$

$$s_z = \hbar m_s, \quad m_s = \pm\frac{1}{2}\cdot \tag{59.15}$$

§ 60. Fonctions de spin

Nous avons vu que, en mécanique quantique, l'état du spin doit être caractérisé par deux quantités: la valeur absolue $|\mathbf{s}|$ (ou s^2) et la projection du spin sur une direction arbitraire s_z. On suppose que la première de ces quantités (s^2) est la même pour tous les électrons; il ne peut donc être question que d'une seule variable s_z. Ainsi donc, à côté des trois variables définissant le mouvement du centre de masse de l'électron (x, y, z ou p_x, p_y, p_z, etc.) apparaît une nouvelle variable s_z, caractérisant le spin de l'électron. On peut donc dire que l'électron possède quatre degrés de liberté.

La fonction d'onde ψ déterminant l'état de l'électron doit donc être considérée comme dépendant de quatre variables, dont trois se rapportent au centre de masse de l'électron et la quatrième au spin (s_z). Dans la représentation en coordonnées, par exemple, la fonction d'onde de l'électron s'écrit

$$\psi = \psi(x, y, z, s_z, t). \tag{60.1}$$

Or, comme la variable de spin ne peut assumer que deux valeurs ($\pm\hbar/2$) on peut dire qu'*au lieu d'une seule fonction nous en obtenons deux*:

$$\psi_1 = \psi\left(x, y, z, +\frac{\hbar}{2}, t\right), \tag{60.2}$$

$$\psi_2 = \psi\left(x, y, z, -\frac{\hbar}{2}, t\right). \tag{60.2'}$$

Nous écrirons parfois ces fonctions sous la forme d'une matrice à une seule colonne

$$\Psi^{\cdot} = \begin{vmatrix} \psi_1 & 0 \\ \psi_2 & 0 \end{vmatrix}, \tag{60.3}$$

et la fonction conjuguée sous forme d'une *matrice à une seule ligne*:

$$\Psi^{+} = \begin{vmatrix} \psi_1^* & \psi_2^* \\ 0 & 0 \end{vmatrix}. \qquad (60.3')$$

Ce mode d'écriture nous permettra d'appliquer les règles définies au § 41 (41.2).

Il est évident que les fonctions d'onde ψ_1 et ψ_2 ne seront distinctes que dans le cas où il existe un couplage réel entre le spin et le mouvement du centre de masse. Ce couplage existe effectivement et se présente comme l'interaction du moment magnétique de spin avec le champ magnétique des courants apparaissant du fait du mouvement du centre de masse de l'électron. Cette interaction constitue la cause de la structure en multiplet des spectres (cf. § 58). Dans le cas où nous pouvons ignorer cette structure en multiplet des spectres, nous pouvons tout aussi bien négliger l'interaction entre le spin et le mouvement orbital. Dans cette approximation on écrira

$$\psi_1(x, y, z, t) = \psi_2(x, y, z, t) = \psi(x, y, z, t). \qquad (60.4)$$

Cependant pour que l'on sache qu'il s'agit dans ce cas-là aussi d'une particule à spin, on écrit la fonction (60.1) sous une forme où les variables sont séparées:

$$\psi(x, y, z, s_z, t) = \psi(x, y, z, t)\, S_\alpha(s_z). \qquad (60.5)$$

où $S_\alpha(s_z)$ désigne la *fonction de spin*. En fait c'est un simple symbole indiquant l'état de spin de la particule.

La signification de ce « symbole » ou, autrement dit, de cette « fonction de spin » réside en ce que l'indice α peut assumer deux valeurs différentes, que l'on pose égales à $+1/2$ et à $-1/2$ (au lieu de 1 et de 2). La première valeur $+1/2$ (ou 1) signifie que la projection du spin sur une direction donnée OZ vaut $+\frac{\hbar}{2}$. La seconde valeur de l'indice α caractérisant l'état de spin avec l'autre valeur possible de sa projection sur le même axe, est $-\frac{\hbar}{2}$. L'« argument » s_z de la « fonction » S_α est considéré comme une variable indépendante, pouvant prendre deux valeurs: $\pm\frac{\hbar}{2}$. Dans ces conditions

$$S_{+1/2}\left(\frac{\hbar}{2}\right) = 1, \quad S_{+1/2}\left(-\frac{\hbar}{2}\right) = 0, \qquad (60.6)$$

puisque d'après la signification de l'indice $\alpha = +1/2$, $s_z = +\frac{\hbar}{2}$ et dans ce même état ne peut prendre la valeur $s_z = -\frac{\hbar}{2}$, de sorte que la fonction correspondante doit être nulle. On aura de même

$$S_{-1/2}\left(\frac{\hbar}{2}\right) = 0, \quad S_{-1/2}\left(-\frac{\hbar}{2}\right) = 1. \qquad (60.6')$$

La forme (60.1) et, comme cas particulier, la forme (60.5), lorsque le spin n'interagit pas avec le mouvement orbital, permettent de considérer le spin comme une variable dynamique similaire à toute autre grandeur mécanique.

Les fonctions « d'onde » de spin $S_\alpha(s_z)$ que nous venons d'introduire présentent les propriétés d'orthogonalité et de normation. Pour le démontrer formons le produit

$$S_\alpha^*(s_z)\, S_\beta)(s_z),$$

où S^* représente comme d'habitude la fonction conjuguée de S, tandis que α et β valent $\pm\frac{1}{2}\cdot$ Effectuons la sommation de ce produit pour toutes les valeurs possibles de la variable de spin s_z $\left(\text{il n'y a que deux valeurs possibles: } \pm\frac{\hbar}{2}\right)\cdot$ Compte tenu de ce que $S^* = S$, on tire immédiatement de (60.6) et de (60.6')

$$\sum_{s_z} S_\alpha^*(s_z)\, S_\beta(s_z) = \delta_{\alpha\beta}\cdot \tag{60.7}$$

On peut mettre la fonction S_α (s_z) sous la forme matricielle (60.3), ce qui s'écrit

$$S_{+1/2} = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad S_{-1/2} = \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \tag{60.8}$$

$$S_{+1/2}^{+} = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad S_{-1/2}^{+} = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{vmatrix}. \tag{60.8'}$$

Calculons maintenant le résultat de l'action d'un opérateur de spin, tel que

$$\hat{L} = \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{vmatrix} \tag{60.9}$$

sur la fonction d'onde. Si l'opérateur $\hat{L}$ est donné dans la représentation en « s_z » les indices 1 et 2 indiquent les numéros d'ordre des valeurs propres s_z $\left(\pm\frac{\hbar}{2}\right)\cdot$ Conformément à la formule (39.5) définissant l'action de l'opérateur, donné sous sa forme matricielle, sur une fonction d'onde nous arrivons à la conclusion que l'opérateur $\hat{L}$ forme à partir de la fonction $\Psi(\psi_1, \psi_2)$ une nouvelle fonction Φ (φ_1, φ_2) suivant la règle

$$\varphi_1 = L_{11}\psi_1 + L_{12}\psi_2, \tag{60.10}$$

$$\varphi_2 = L_{21}\psi_1 + L_{22}\psi_2. \tag{60.10'}$$

La relation (60.10) ne se distingue de (39.5) que par le fait que dans (60.10) on a des matrices du deuxième ordre et corrélativement une fonction à

deux composantes, tandis que dans (39.5) on sous-entend une matrice à nombre indéterminé d'éléments L_{mn} et une fonction ψ d'un nombre infini de composantes c_n (c_1, c_2, . . .).

En représentant Ψ sous la forme de la matrice (colonne) (60.3) nous pouvons réunir les deux équations (60.10) et (60.10') en une seule équation matricielle

$$\Phi = \hat{L}\Psi \tag{60.11}$$

(cf. (40.14)). Une fois développée cette équation s'écrit

$$\Phi = \begin{vmatrix} \varphi_1 & 0 \\ \varphi_2 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \psi_1 & 0 \\ \psi_2 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} L_{11}\psi_1 + L_{12}\psi_2 & 0 \\ L_{21}\psi_1 + L_{22}\psi_2 & 0 \end{vmatrix}, \tag{60.11'}$$

et coïncide donc avec (60.10) et (60.10'). Dans ce qui suit la notation $\hat{L}\Psi$ signifiera qu'ayant affaire à un opérateur dépendant du spin de l'électron on sous-entend précisément des produits similaires à (60.11'), réunissant les deux équations (60.10) et (60.10') en une seule équation matricielle.

La valeur moyenne de toute grandeur L dépendant du spin prise dans l'état ψ_1, ψ_2 est égale, conformément à (41.2),

$$\bar{L}(x, y, z, t) = \psi_1^* L_{11}\psi_1 + \psi_1^* L_{12}\psi_2 + \psi_2^* L_{21}\psi_1 + \psi_2^* L_{22}\psi_2. \tag{60.12}$$

Comme les fonctions ψ_1 et ψ_2 dépendent aussi des coordonnées du centre de masse de l'électron, nous avons écrit $\bar{L}(x, y, z, t)$ en tenant compte de ce que la valeur moyenne que donne (60.12) est la moyenne de L lorsque la position du centre de masse de l'électron est donnée. Pour obtenir la valeur moyenne pour un état ψ_1, ψ_2 lorsque la position du centre de masse de l'électron est arbitraire, on utilise la formule

$$\bar{L}(t) = \int \bar{L}(x, y, z, t)\, dx\, dy\, dz. \tag{60.13}$$

En représentant Ψ sous la forme d'une matrice à une seule colonne, on peut exprimer les formules (60.12) et (60.13) de la manière suivante

$$\bar{L}(x, y, z, t) = \Psi^+ \hat{L}\Psi, \tag{60.12'}$$

$$\bar{L}(t) = \int \Psi^+ \hat{L}\Psi\, dx\, dy\, dz. \tag{60.13'}$$

On écrira notamment

$$\bar{\sigma}_x(x, y, z, t) = \Psi^+ \sigma_x \Psi = \begin{vmatrix} \psi_1^* & \psi_2^* \\ 0 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \psi_1 & 0 \\ \psi_2 & 0 \end{vmatrix} =$$

$$= \begin{vmatrix} \psi_1^*\psi_2 + \psi_2^*\psi_1 & 0 \\ 0 & 0 \end{vmatrix} = \psi_1^*\psi_2 + \psi_2^*\psi_1. \tag{60.14}$$

On écrira de même

$$\bar{\sigma}_y(x, y, z, t) = \Psi^+ \sigma_y \Psi = -i\psi_1^* \psi_2 + i\psi_2^* \psi_1, \qquad (60.14')$$

$$\bar{\sigma}_z(x, y, z, t) = \Psi^+ \sigma_z \Psi = \psi_1^* \psi_1 - \psi_2^* \psi_2. \qquad (60.14'')$$

§ 61. Equation de Pauli

Examinons le mouvement d'un électron dans un champ électromagnétique en tenant compte de son spin. Selon l'hypothèse fondamentale (§ 58) l'électron possède un moment magnétique

$$\mathfrak{M}_B = -\frac{e}{\mu c} \mathbf{s}. \qquad (61.1)$$

Du fait de l'existence de ce moment l'électron soumis à l'action d'un champ magnétique $\mathcal{H}(\mathcal{H}_x, \mathcal{H}_y, \mathcal{H}_z)$ y acquiert une énergie potentielle supplémentaire égale à l'énergie d'un dipôle magnétique dans le champ $\mathcal{H}$:

$$\Delta U = -(\mathfrak{M}_B \mathcal{H}). \qquad (61.2)$$

D'après (61.1) l'opérateur de cette énergie est

$$\Delta U = \frac{e}{\mu c}(\mathbf{s}\mathcal{H}) = \frac{e\hbar}{2\mu c}(\boldsymbol{\sigma}\mathcal{H}) = \frac{e\hbar}{2\mu c}(\sigma_x \mathcal{H}_x + \sigma_y \mathcal{H}_y + \sigma_z \mathcal{H}_z), \qquad (61.3)$$

où $\boldsymbol{\sigma}$ est le vecteur-opérateur dont les composantes σ_x, σ_y, σ_z sont données par (59.9) et (59.9'). Le hamiltonien (27.7) relatif au mouvement d'une particule chargée dans un champ électromagnétique doit être complété par le terme supplémentaire (61.3) afin de tenir compte du spin de la particule; il sera donc égal à

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}\left(\hat{P} + \frac{e}{c}A\right)^2 - eV + U + \frac{e\hbar}{2\mu c}(\boldsymbol{\sigma}\mathcal{H}) \qquad (61.4)$$

(nous supposons que la charge de l'électron est égale à $-e$).

L'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde $\Psi(\psi_1, \psi_2)$ s'écrira alors

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \frac{1}{2\mu}\left(\hat{P} \pm \frac{e}{c}A\right)^2 \Psi - eV\Psi + U\Psi + \frac{e\hbar}{2\mu c}(\boldsymbol{\sigma}\mathcal{H})\Psi. \qquad (61.5)$$

Cette équation est connue sous le nom d'*équation de Pauli*. On notera que par Ψ on entend la colonne (60.3), et c'est pour cette raison que (61.5). présentée sous la forme d'une seule équation matricielle, comporte en fait deux équations pour les deux fonctions ψ_1 et ψ_2.

Déterminons maintenant la densité de courant. Ecrivons (61.5) sous la forme

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}_0\Psi + \frac{e\hbar}{2\mu c}(\boldsymbol{\sigma}\mathcal{H})\Psi, \qquad (61.6)$$

où $\hat{H}_0$ comprend tous les termes ne renfermant pas les opérateurs σ. Ecrivons encore l'équation de la fonction conjuguée Ψ^+, que nous représenterons par la ligne (60.3')

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi^+}{\partial t} = \hat{H}_0^* \Psi^+ + \frac{e\hbar}{2\mu c} ((\sigma \mathcal{H}) \Psi)^+. \quad (61.6')$$

Le symbole $(\ )^+$ signifie que dans la matrice concernée les colonnes et les lignes sont transposées, et les éléments qui y figurent sont les éléments conjugués.

Si maintenant nous multiplions (61.6) à gauche par Ψ^+, et (61.6') à droite par Ψ, puis prenons la différence des deux équations nous obtenons

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\Psi^+ \Psi) = \Psi^+ (\hat{H}_0 \Psi) - (\hat{H}_0^* \Psi^+) \Psi + \\ + \frac{e\hbar}{2\mu c} \{\Psi^+ (\sigma \mathcal{H}) \Psi - ((\sigma \mathcal{H}) \Psi)^+ \Psi\}. \quad (61.7)$$

D'après (40.15) on a

$$((\sigma \mathcal{H}) \Psi)^+ = \Psi^+ (\sigma^+ \mathcal{H}) \quad (61.8)$$

en vertu du caractère autoconjugué de l'opérateur $\sigma^+ = \sigma$. De ce fait le terme entre accolades est nul. Les autres termes ne renfermant pas d'opérateurs σ donnent après des calculs en tout point analogues à ceux qui ont été utilisés au § 29 pour établir la formule de la densité de courant[1]):

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\psi_1^* \psi_1 + \psi_2^* \psi_2) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \operatorname{div} \{\psi_1^* \nabla \psi_1 - \psi_1 \nabla \psi_1^* + \psi_2^* \nabla \psi_2 - \psi_2 \nabla \psi_2^*\} - \\ - \frac{i\hbar e}{\mu c} \operatorname{div} [\mathbf{A} (\psi_1^* \psi_1 + \psi_2^* \psi_2)]. \quad (61.9)$$

En transcrivant cette équation sous la forme de l'équation de continuité pour la densité de probabilité w et pour la densité de flux de particules $\mathbf{J}$, nous obtenons

$$w(x, y, z, t) = \psi_1^* \psi_1 + \psi_2^* \psi_2, \quad (61.10)$$

$$\mathbf{J} = \frac{i\hbar}{2\mu} [(\psi_1 \nabla \psi_1^* - \psi_1^* \nabla \psi_1) + (\psi_2 \nabla \psi_2^* - \psi_2^* \nabla \psi_2)] - \\ - \frac{e}{\mu c} \mathbf{A} (\psi_1^* \psi_1 + \psi_2^* \psi_2), \quad (61.11)$$

---

[1]) En mettant en œuvre l'écriture matricielle nous opérons constamment avec les quatre fonctions ψ_1^*, ψ_2^*, ψ_1, ψ_2 à la fois. Nous recommandons au lecteur qui s'initie aux procédés du calcul matriciel de mettre (61.6) et (61.6') sous la forme développée (quatre équations), de multiplier ensuite les deux premières équations développées par ψ_1^* et ψ_2^* et les deux autres par ψ_1 et ψ_2 et d'arriver ainsi au résultat énoncé ci-dessus.

ou encore

$$w(x, y, z, t) = \Psi^+\Psi, \quad \mathbf{J} = \frac{i\hbar}{2\mu}(\Psi\nabla\Psi^+ - \Psi^+\nabla\Psi) - \frac{c}{\mu c}\mathbf{A}\Psi^+\Psi. \tag{61.12}$$

Ces formules montrent que la probabilité de présence de l'électron et la densité des courants comportent deux parties additives, chacune correspondant à des électrons d'une orientation donnée de leurs spins. La formule de normation de la probabilité est

$$\int (\psi_1^*\psi_1 + \psi_2^*\psi_2)\,dx\,dy\,dz = 1 \quad \text{ou} \quad \int \Psi^+\Psi\,dx\,dy\,dz = 1. \tag{61.13}$$

Les quantités

$$w_1(x, y, z, t) = \psi_1^*\psi_1, \quad w_2(x, y, z, t) = \psi_2^*\psi_2 \tag{61.14}$$

représentent les probabilités de trouver à l'instant t au point x, y, z un électron de spin $s_z = +\frac{\hbar}{2}$ ou de spin $s_z = -\frac{\hbar}{2}$ respectivement.

Les quantités

$$\left.\begin{aligned} w_1 &= \int \psi_1^*\psi_1\,dx\,dy\,dz, \\ w_2 &= \int \psi_2^*\psi_2\,dx\,dy\,dz \end{aligned}\right\} \tag{61.15}$$

représentent les probabilités respectives de trouver un électron de spin $s_z = +\frac{\hbar}{2}$ ou $s_z = -\frac{\hbar}{2}$. La densité moyenne des charges électriques ρ_e et la densité de courant moyenne $\mathbf{J}_e$ sont égales, d'après (61.12), à

$$\left.\begin{aligned} \rho_e &= -e\Psi^+\Psi, \\ \mathbf{J}_e &= \frac{i\hbar e}{2\mu}[\Psi^+\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^+] + \frac{e^2}{\mu c}\mathbf{A}(\Psi^+\Psi), \end{aligned}\right\} \tag{61.16}$$

Cependant ρ_e et $\mathbf{J}_e$ ne caractérisent pas dans le cas de l'électron la totalité des sources du champ électromagnétique et il faut encore prendre en ligne de compte un moment magnétique (61.1) qui produit un champ magnétique. Partant de (61.1) et de la formule générale (60.12') on arrive à une expression donnant la valeur moyenne de la densité de moment magnétique (c'est l'aimantation I):

$$\mathbf{I}(x, y, z, t) = -\frac{e\hbar}{2\mu c}(\Psi^+\sigma\Psi). \tag{61.17}$$

En appliquant l'équation de Maxwell pour le champ magnétique, nous avons

$$\operatorname{rot}\mathcal{H} = \frac{4\pi}{c}\mathbf{J}_e, \quad \operatorname{div}\mathbf{B} = 0, \quad \mathbf{B} = \mathcal{H} + 4\pi\mathbf{I}. \tag{61.18}$$

Ces équations déterminent le champ magnétique produit par l'électron se trouvant dans l'état Ψ, à condition d'exprimer $\mathbf{J}_e$ par (61.16) et $\mathbf{I}$ par (61.17). En substituant dans la première équation (61.18) l'indication $\mathbf{B}$ à la place de $\mathcal{H}$ on a

$$\text{rot}\,\mathbf{B} = \frac{4\pi}{c}\{\mathbf{J}_e + c\,\text{rot}\,\mathbf{I}\}. \qquad (61.18')$$

Ceci permet de remplacer l'aimantation $\mathbf{I}$ par le courant qui lui est équivalent, soit

$$\mathbf{J}_s = c\ \text{rot}\,\mathbf{I} = -\frac{e\hbar}{2\mu}\,\text{rot}\,(\Psi^+\sigma\Psi),\ \ \text{div}\,\mathbf{J}_s = 0. \qquad (61.19)$$

Le courant électrique total comprenant aussi bien le courant produit par le mouvement orbital que celui produit par le spin est

$$\mathbf{J}_e' = \frac{i\hbar e}{2\mu}[\Psi^+\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^+] + \frac{e^2}{\mu c}\mathbf{A}(\Psi^+\Psi) - \frac{e\hbar}{2\mu}\text{rot}(\Psi^+\sigma\Psi). \qquad (61.20)$$

Pour calculer les composantes du courant de spin $\mathbf{J}_s$ on utilisera les formules (60.14), (60.14') et (60.14'').

§ 62. Eclatement des raies spectrales en présence d'un champ magnétique

Considérons un atome monovalent placé dans un champ magnétique extérieur homogène. L'électron de valence de l'atome sera soumis à l'action simultanée du champ magnétique appliqué et du champ électrique produit par le noyau atomique et les électrons des couches internes. Nous supposerons ce champ électrique de type central et nous désignerons par $U(r)$ l'énergie potentielle que possède l'électron dans ce champ.

Dirigeons le champ magnétique le long de l'axe OZ et prenons le potentiel vecteur $\mathbf{A}$ sous la forme

$$A_x = -\frac{\mathcal{H}}{2}y, \quad A_y = +\frac{\mathcal{H}}{2}x, \quad A_z = 0. \qquad (62.1)$$

Nous vérifions à l'aide de la formule $\mathcal{H} = \text{rot}\,\mathbf{A}$ que nous obtenons bien le champ magnétique choisi:

$$\mathcal{H}_x = \mathcal{H}_y = 0, \quad \mathcal{H}_z = \mathcal{H}. \qquad (62.2)$$

En portant ce potentiel vecteur $\mathbf{A}$ dans le hamiltonien (61.4) nous obtenons l'équation de Pauli

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi + U(r)\Psi - \frac{i\hbar e}{2\mu c}\mathcal{H}\left(x\frac{\partial\Psi}{\partial y} - y\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right) + \frac{e^2}{8\mu c^2}\mathcal{H}^2(x^2+y^2)\Psi + \frac{e\hbar}{2\mu c}(\sigma_z)\mathcal{H}\Psi. \qquad (62.3)$$

Tant que le champ est faible nous pouvons négliger le terme en $\mathcal{H}^2$ [1]). L'opérateur

$$i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial y}\right)=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}=\hat{M}_z \tag{62.4}$$

est l'opérateur de la composante du moment orbital. En désignant d'autre part le hamiltonien de l'électron en l'absence de champ magnétique appliqué par

$$\hat{H}^0=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+U(r) \tag{62.5}$$

nous obtenons

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\hat{H}^0\Psi+\frac{e\mathcal{H}}{2\mu c}(\hat{M}_z+\hbar\sigma_z)\Psi. \tag{62.6}$$

Cette équation montre que dans la mesure où nous sommes en droit de négliger le terme en $\mathcal{H}^2$ nous pouvons identifier le terme exprimant l'action du champ magnétique sur l'électron à l'énergie potentielle ΔU d'un dipôle magnétique de moment $\hat{\mathfrak{M}}=-\frac{e}{2\mu c}(\boldsymbol{M}+\hbar\boldsymbol{\sigma})$ placé dans le champ $\boldsymbol{\mathcal{H}}$:

$$\Delta U=-(\boldsymbol{\mathcal{H}}\hat{\mathfrak{M}})=\frac{e\mathcal{H}}{2\mu c}(\hat{M}_z+\hbar\sigma_z). \tag{62.7}$$

Cherchons à préciser les états stationnaires. Pour cela nous mettrons la fonction d'onde sous la forme

$$\Psi(x,y,z,t)=\Psi(x,y,z)e^{-i\frac{Et}{\hbar}}, \tag{62.8}$$

où E est l'énergie d'un état stationnaire. En portant (62.8) dans (62.6) il vient

$$\hat{H}^0\Psi+\frac{e\mathcal{H}}{2\mu c}(\hat{M}_z+\hbar\sigma_z)\Psi=E\Psi. \tag{62.6'}$$

Adoptons une représentation dans laquelle la matrice σ_z est diagonale (représentation en « s_z »): on aura alors

$$\sigma_z\Psi=\begin{Vmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{Vmatrix}\begin{Vmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{Vmatrix}=\begin{Vmatrix}+\psi_1\\ -\psi_2\end{Vmatrix}, \tag{62.9}$$

ce qui implique que l'équation (62.6') se scinde en deux équations de ψ_1 et ψ_2 distinctes:

$$\hat{H}^0\psi_1+\frac{e\mathcal{H}}{2\mu c}(\hat{M}_z+\hbar)\psi_1=E\psi_1, \tag{62.10}$$

$$\hat{H}^0\psi_2+\frac{e\mathcal{H}}{2\mu c}(\hat{M}_z-\hbar)\psi_2=E\psi_2. \tag{62.10'}$$

---

[1]) Nous montrerons au § 129 que le terme que l'on néglige ici détermine de faibles effets diamagnétiques.

On trouve immédiatement la solution de ces équations en remarquant qu'en l'absence de champ magnétique extérieur nous avons deux solutions:

$$\Psi'_{nlm} = \begin{pmatrix} \psi_{nlm} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad E = E^0_{nl} \text{ pour le spin } s_z = +\frac{\hbar}{2}, \tag{62.11}$$

$$\Psi''_{nlm} = \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_{nlm} \end{pmatrix}, \quad E = E^0_{nl} \text{ pour le spin } s_z = -\frac{\hbar}{2}, \tag{62.11'}$$

avec

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r)\, Y_{lm}(\theta, \varphi). \tag{62.12}$$

Or comme $\hat{M}_z \psi_{nlm} = \hbar m \psi_{nlm}$, ces solutions sont aussi les solutions des équations (62.10) et (62.10') à la différence près qu'elles correspondent à d'autres valeurs propres. En portant (62.11) et (62.11') dans (62.10) et (62.10') on trouve deux solutions

$$\Psi'_{nlm}, \quad E = E'_{nlm} = E^0_{nl} + \frac{e\hbar\mathcal{H}}{2\mu c}(m+1), \quad s_z = +\frac{\hbar}{2}, \tag{62.13}$$

$$\Psi''_{nlm}, \quad E = E''_{nlm} = E^0_{nl} + \frac{e\hbar\mathcal{H}}{2\mu c}(m-1), \quad s_z = -\frac{\hbar}{2}. \tag{62.13'}$$

Ces solutions montrent qu'ayant négligé le terme en $\mathcal{H}^2$ les fonctions d'onde restent inchangées, ce qui veut dire que l'atome n'est pas déformé par l'application d'un champ magnétique. En ce qui concerne l'énergie, elle commence à dépendre de l'orientation du moment magnétique par rapport à celle du champ, à dépendre donc du nombre magnétique m: le résultat en est que les niveaux qui étaient confondus en l'absence de champ magnétique éclatent lorsqu'on l'applique (la dégénérescence « m » est alors levée).

La fig. 46 représente l'éclatement des termes s et p. L'éclatement du terme p résulte des équations (62.13) et (62.13') à condition de considérer

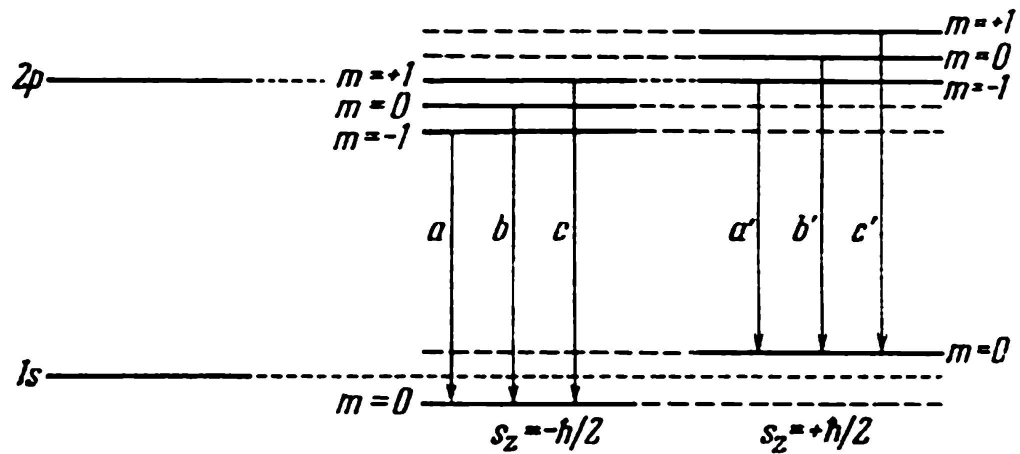


Fig. 46. Eclatement des termes s et p dans un champ magnétique fort (compte tenu du spin).

toutes les valeurs possibles de m pour $l = 1$ ($m = \pm 1, 0$). *L'éclatement du terme s* ($l = 0$, $m = 0$) *n'est dû qu'au spin de l'électron.* C'est un résultat fort important de la théorie du spin de l'électron puisque c'est précisé-

ment cet éclatement-là de la raie spectrale qu'avaient observé Stern et Gerlach.

L'éclatement des niveaux entraîne que le nombre de transitions possibles augmente et qu'augmente par conséquent le nombre de raies spectrales observables. Cet effet porte le nom d'effet Zeeman ordinaire (pour le distinguer de l'effet Zeeman complexe qui sera décrit au § 74). Nous montrerons au § 90, B que lors des transitions optiques le nombre m ne peut varier que de ± 1 ou 0. Par ailleurs le moment magnétique de spin n'interagit que très faiblement avec le champ de l'onde lumineuse. Aussi ne prend-on en ligne de compte que les transitions ne s'accompagnant pas d'un changement de spin. Sur la fig. 46 ces transitions sont indiquées par des traits fléchés (a, b, c) et (a', b', c'). On calcule les fréquences de ces transitions à l'aide de la formule

$$\omega_{n'l'm',\, n''l''m''} = \frac{E_{n'l'm'} - E_{n''l''m''}}{\hbar} =$$
$$= \frac{E^0_{n'l'} - E^0_{n''l''}}{\hbar} + \frac{e\mathcal{H}}{2\mu c}(m' - m''). \qquad (62.14)$$

En désignant par ω_0 les fréquences des transitions se manifestant en l'absence de champ, et par ω celles qui se manifestent en présence d'un champ extérieur, nous avons la relation suivante

$$\omega = \omega^0 + \frac{e\mathcal{H}}{2\mu c}(m' - m''). \qquad (62.15)$$

Comme $m' - m'' = \pm 1$, 0, on observera trois fréquences: l'une invariable et les deux autres décalées de $\pm \frac{e\mathcal{H}}{2\mu c}$.

Cet éclatement d'une seule raie initiale en trois raies distinctes (triplet normal de Zeeman) correspond exactement au résultat que fournit l'interprétation classique de l'effet Zeeman. La théorie classique interprète cet effet par la précession de l'orbite dans le champ magnétique à une fréquence égale à fréquence de Larmor $O_L = \frac{e\mathcal{H}}{2\mu c}$. La formule quantique (62.15) ne contient pas la constante de Planck, ce qui fait qu'elle doit coïncider avec la formule de la théorie classique (ce résultat ne changera pas même si on pose $\hbar = 0$). Cette concordance est réelle.

Démontrons qu'en mécanique quantique l'effet Zeeman est déterminé par une précession du moment cinétique autour de la direction du champ magnétique. Commençons par calculer les dérivées par rapport au temps des moments orbital et de spin. D'après la formule générale (31.10) nous avons

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\hat{M}_x}{dt} &= [\hat{H}, \hat{M}_x], \quad \frac{d\hat{M}_y}{dt} = [\hat{H}, \hat{M}_y], \\ \frac{d\hat{M}_z}{dt} &= [\hat{H}, \hat{M}_z], \end{aligned}\right\} \qquad (62.16)$$

$$\frac{d\hat{s}_x}{dt} = [\hat{H}, \hat{s}_x], \quad \frac{d\hat{s}_y}{dt} = [\hat{H}, \hat{s}_y], \quad \frac{d\hat{s}_z}{dt} = [\hat{H}, \hat{s}_z]. \tag{62.17}$$

En y introduisant le hamiltonien défini par (62.6)

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \frac{e\mathcal{H}}{2\mu c}(\hat{M}_z + \hbar\sigma_z) = \hat{H}^0 + O_L\hat{M}_z + 2\,O_L\hat{s}_z \tag{62.18}$$

et en remarquant que $\hat{H}^0$ commute avec $\hat{\mathbf{M}}$ et $\hat{\mathbf{s}}$, ces deux derniers opérateurs commutant aussi entre eux (ceci pour la raison que $\hat{\mathbf{M}}$ agit sur les fonctions de θ et φ, et $\hat{\mathbf{s}}$ sur les fonctions de $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$, $\hat{s}_z$), on obtient

$$\frac{d\hat{M}_x}{dt} = \frac{O_L}{i\hbar}(\hat{M}_x\hat{M}_z - \hat{M}_z\hat{M}_x), \quad \frac{d\hat{M}_y}{dt} = \frac{O_L}{i\hbar}(\hat{M}_y\hat{M}_z - \hat{M}_z\hat{M}_y), \quad \frac{d\hat{M}_z}{dt} = 0,$$

$$\frac{d\hat{s}_x}{dt} = \frac{2\,O_L}{i\hbar}(\hat{s}_x\hat{s}_z - \hat{s}_z\hat{s}_x), \quad \frac{d\hat{s}_y}{dt} = \frac{2\,O_L}{i\hbar}(\hat{s}_y\hat{s}_z - \hat{s}_z\hat{s}_y), \quad \frac{d\hat{s}_z}{dt} = 0.$$

En utilisant (25.5) et (59.1) il vient

$$\frac{d\hat{M}_x}{dt} = -O_L\hat{M}_y, \quad \frac{d\hat{M}_y}{dt} = +O_L\hat{M}_x, \quad \frac{d\hat{M}_z}{dt} = 0, \tag{62.19}$$

$$\frac{d\hat{s}_x}{dt} = -2\,O_L\hat{s}_y, \quad \frac{d\hat{s}_y}{dt} = +2\,O_L\hat{s}_x, \quad \frac{d\hat{s}_z}{dt} = 0. \tag{62.20}$$

Passons de ces formules d'opérateurs aux valeurs moyennes; en notant que O_L est un nombre, nous avons:

$$\frac{d\bar{M}_x}{dt} = -O_L\bar{M}_y, \quad \frac{d\bar{M}_y}{dt} = O_L\bar{M}_x, \quad \frac{d\bar{M}_z}{dt} = 0, \tag{62.21}$$

$$\frac{d\bar{s}_x}{dt} = -2\,O_L\bar{s}_y, \quad \frac{d\bar{s}_y}{dt} = 2\,O_L\bar{s}_x, \quad \frac{d\bar{s}_z}{dt} = 0, \tag{62.22}$$

Il s'ensuit de ces équations que les projections des moments orbital et de spin sur la direction du champ magnétique représentent chacune une intégrale de mouvement. La composante du moment orbital qui est perpendiculaire à la direction du champ magnétique tourne autour de cette direction à la fréquence de Larmor O_L. La composante correspondante du moment de spin tourne à une fréquence double $2O_L$ (ce qui est dû à la valeur anormale du rapport du moment magnétique au moment cinétique, cf. (61.1)). On tire en effet de (62.21)

$$\frac{d^2\bar{M}_x}{dt^2} = -O_L\frac{d\bar{M}_y}{dt} = -O_L^2\bar{M}_x, \quad \bar{M}_y = -\frac{1}{O_L}\frac{d\bar{M}_x}{dt} \tag{62.23}$$

et de là on obtient

$$\bar{M}_x = A\sin(O_Lt + \alpha), \quad \bar{M}_y = -A\cos(O_Lt + \alpha), \quad \bar{M}_z = \text{const.} \tag{62.23'}$$

Similairement, on déduit de (62.22)

$$\bar{s}_x = B\sin(2\,O_Lt + \beta), \quad \bar{s}_y = -B\cos(2\,O_Lt + \beta), \quad \bar{s}_z = \text{const.} \tag{62.24}$$

§ 63. Mouvement de spin dans un champ magnétique alternatif

En présence d'un champ magnétique alternatif le moment cinétique propre d'une particule ne constitue plus une intégrale de mouvement et la particule peut donc passer d'un état quantique à un autre. Dans ce paragraphe nous nous proposons d'examiner le cas du mouvement du spin dans un champ alternatif, dont la théorie trouve des applications

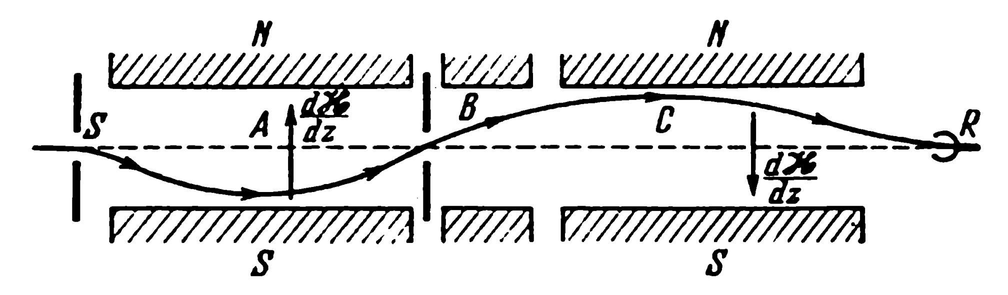


Fig. 47. Schéma de l'expérience de Rabi relative à la mesure des moments magnétiques des noyaux atomiques.

S source du faisceau de particules (fente), *A* première région du champ magnétique continu non uniforme, *C* deuxième région du champ continu non uniforme, *B* région où règne un champ magnétique alternatif, *R* récepteur de particules

importantes dans la mesure des moments magnétiques des noyaux atomiques par la méthode de Rabi (1933-1938). Le schéma du montage expérimental est représenté fig. 47.

Les aimants *A* et *C* créent un champ magnétique continu non uniforme, comme dans les expériences de Stern et Gerlach, à la différence près que les gradients des champs créés par les aimants *A* et *C* sont de sens opposés. Une particule qui traverse le champ non uniforme de l'aimant *A* est déviée de telle sorte qu'elle ne pourra plus atteindre le récepteur *P*. Cette déviation est corrigée par le champ de l'aimant *C*, qui impose à la particule une déviation de sens opposé. En définitive la particule arrive au récepteur *P* comme si sa trajectoire était droite (comme s'il n'y avait pas de champs appliqués).

Dans un espace restreint *B* situé entre les aimants *A* et *C* on fait agir en plus un champ magnétique alternatif $\mathcal{H}_1$ qui est susceptible d'inverser le moment magnétique de la particule. Dans le cas où lors de la traversée de ce champ alternatif le moment magnétique de la particule sera inversé, la déviation de la trajectoire par le champ *C* ne compensera plus la déviation produite par le champ *A*, de sorte que les particules « inversées » n'atteindront plus le récepteur *P*.

La fréquence ω et l'intensité $\mathcal{H}_1$ du champ alternatif supplémentaire sont choisies de telle sorte que la probabilité d'inverser le moment magnétique soit aussi grande que possible, ce qui réduira au minimum le flux de particules atteignant le récepteur *P*. Nous montrerons plus loin que, connaissant ω et $\mathcal{H}_1$ correspondant à la probabilité maximum d'inverser l'orientation du moment magnétique, on peut déterminer la valeur de

celui-ci. Cette méthode de mesure du moment magnétique est très précise. Comme nous ne sommes intéressés que par le mouvement de spin (le mouvement du centre de masse de la particule peut être caractérisé par les procédés de la mécanique classique [1]), nous pouvons nous contenter d'écrire l'équation de Schrödinger de la fonction de spin S (61.5). Cette équation est de la forme [2]):

$$i\hbar \frac{dS}{dt} = -(\mathcal{H}\hat{\mathfrak{M}})\, S. \tag{63.1}$$

Nous supposerons pour simplifier les calculs que notre particule possède un spin égal à $\hbar/2$. Le moment magnétique $\hat{\mathfrak{M}}$ sera représenté alors par une matrice du deuxième ordre

$$\hat{\mathfrak{M}}_x = \mu\sigma_x, \quad \hat{\mathfrak{M}}_y = \mu\sigma_y, \quad \hat{\mathfrak{M}}_z = \mu\sigma_z, \tag{63.2}$$

où σ_x, σ_y, σ_z représentent les matrices de Pauli (59.9) et (59.9′), et μ est la valeur absolue de la projection du moment magnétique sur une direction arbitraire. Pour les particules nucléaires, même pour les nucléons les plus simples tels le proton et le neutron, on ne connaît pas de relation entre le moment cinétique s et le moment magnétique $\mathfrak{M}$ aussi simple que celle qui existe pour l'électron (58.3). Aussi considérons-nous que μ est une certaine constante caractérisant la particule. Nous poserons que, conformément à l'aménagement des expériences de Rabi, le champ magnétique régnant dans la région B est donné par [3]):

$$\mathcal{H}_x = H_1 \cos \omega t, \quad \mathcal{H}_y = H_1 \sin \omega t, \quad \mathcal{H}_z = H_0. \tag{63.3}$$

En portant (63.2) et (63.3) dans l'équation (63.1), puis utilisant les matrices de Pauli (59.9) et (59.9′) et en appliquant les règles selon lesquelles ces matrices agissent sur les fonctions de spin S_1 et S_2 (la première correspond à $\mathfrak{M}_z = +\mu$ et la seconde à $-\mathfrak{M}_z = -\mu$), nous obtenons

$$i\hbar \frac{dS_1}{dt} = -\mu H_0 S_1 - \mu H_1 e^{-i\omega t} S_2, \tag{63.4}$$

$$i\hbar \frac{dS_2}{dt} = +\mu H_0 S_2 - \mu H_1 e^{i\omega t} S_1. \tag{63.4′}$$

---

[1]) Ce calcul peut se faire pour des particules lourdes (noyaux atomiques, atomes) mais pas pour les électrons. N. Bohr a démontré que par la méthode de Stern et Gerlach il était absolument impossible de mesurer le moment magnétique de l'électron libre (voir, par exemple, N. Mott et H. Massey, *The Theory of Atomic Collisions*, Oxford, 1965, chap. 9).

[2]) Cette équation ne renferme d'opérateur d'énergie cinétique qui dans le cas considéré serait l'énergie cinétique de la rotation propre de la particule. Mais dans la mesure où s^2 reste constant, cette énergie peut être posée constante, et il est donc inutile de la faire figurer dans notre équation.

[3]) En réalité dans les expériences de Rabi la composante alternative du champ magnétique était polarisée linéairement. Cependant dans les calculs théoriques il est plus commode d'assumer un champ magnétique tournant dans le plan (xy). Les résultats obtenus sont substantiellement les mêmes.

Nous supposerons qu'à l'instant ($t = 0$) où la particule pénètre dans la région où règne le champ alternatif son moment magnétique est orienté le long de l'axe OZ, ce qui implique que pour $t = 0$ $S_1 = 1$ et $S_2 = 0$.

Posons

$$\nu = \frac{2\,\mu H_0}{\hbar}, \quad \frac{H_1}{2\,H_0} = \Delta. \tag{63.5}$$

On peut alors transcrire les équations (63.4) et (63.4′) sous la forme

$$\frac{dS_1}{dt} = \frac{i\nu}{2} S_1 + i\nu\Delta\, e^{-i\omega t}\, S_2, \tag{63.6}$$

$$\frac{dS_2}{dt} = -\frac{i\nu}{2} S_2 + i\nu\Delta\, e^{i\omega t}\, S_1. \tag{63.6'}$$

En différentiant (63.6′) par rapport au temps et en utilisant (63.6) on arrive à éliminer la fonction S_1. En même temps s'élimine le facteur variable $e^{-i\omega t}$. Après quelques calculs simples on arrive à l'équation de S_2:

$$\frac{d^2 S_2}{dt^2} = -\left(\frac{\omega\nu}{2} + \nu^2\Delta^2 + \frac{\nu^2}{4}\right) S_2 + i\omega\frac{dS_2}{dt}. \tag{63.7}$$

On résout cette équation en effectuant la substitution: $S_2 = ae^{i\Omega t}$. L'équation caractéristique de la fréquence Ω est

$$\Omega^2 - \Omega\omega - \left(\frac{\omega\nu}{2} + \nu^2\Delta^2 + \frac{\nu^2}{4}\right) = 0. \tag{63.8}$$

Si nous posons

$$q^2 = \frac{\nu^2 + 4\,\Delta^2\nu^2}{\omega^2} = \frac{1}{\omega^2}\left(\frac{\mu^2 H_0^2}{I^2} + \frac{\mu^2 H_1^2}{I^2}\right), \tag{63.9}$$

où $I = \hbar/2$ est la projection du spin, et en introduisant $\operatorname{tg}\theta = H_1/H_0$, il est facile de s'assurer que (63.8) donne pour Ω l'égalité suivante

$$\Omega = +\frac{\omega}{2} \pm \frac{\omega}{2}(1 + q^2 + 2q\cos\theta)^{1/2} = +\frac{\omega}{2} \pm \delta. \tag{63.10}$$

La solution générale de la fonction S_2 sera donc

$$S_2(t) = a_1 e^{\frac{i\omega t}{2} + i\delta t} + a_2 e^{\frac{i\omega t}{2} - i\delta t}. \tag{63.11}$$

Conformément aux conditions initiales on prendra $a_1 = -a_2 = A/2i$ de sorte que

$$S_2(t) = A\, e^{\frac{i\omega t}{2}} \sin\delta t. \tag{63.11'}$$

L'amplitude A se laisse déterminer par la condition $S_1(0) = 1$. Si nous portons (63.11′) dans (63.6′) nous trouvons, pour $t = 0$, $A = i\nu\Delta/\delta$. Par suite

$$S_2(t) = \frac{i\nu\Delta}{\delta} e^{\frac{i\omega t}{2}} \sin \delta t. \tag{63.12}$$

La probabilité de trouver à un instant t un moment magnétique $\mathfrak{M}_z$ égal à $-\mu$ est

$$P(t) = |S_2(t)|^2 = \frac{\nu^2 \Delta^2}{\delta^2} \sin^2 \delta t =$$

$$= \frac{q^2 \sin^2 \theta}{1 + q^2 + 2q \cos \theta} \sin^2 \frac{\omega}{2} [(1 + q^2 + 2q \cos \theta)^{1/2} t]. \tag{63.13}$$

Dans les expériences de Rabi le temps t était égal au temps de transit de la particule de la région B. En désignant par v la vitesse de la particule, et par l la longueur du trajet dans la région B, $t = l/v$.

Dans les expériences on prend $q = 1$ et $\delta t = \pi/2$ (pour que la probabilité $P(t)$ d'inverser le moment soit maximum). Dans ces conditions si $v \approx 10^5$ cm/s, $l = 1$ cm, la fréquence ω du champ doit donc être égale à 10^6 Hz.

Pour donner une idée de la précision de mesure que permet d'atteindre ce remarquable procédé, indiquons que par la méthode de Rabi on a mesuré les moments magnétiques μ du proton (p) ($\mu_p = 2{,}7896 \pm 0{,}0002$) et du neutron ($n$) ($\mu_n = 1{,}935 \pm 0{,}02$); en qualité d'unité de moment magnétique on a adopté le magnéton nucléaire de Bohr valant $e\hbar/2\,Mc$, M étant la masse du proton. Ce magnéton est 1842 fois plus petit que le moment magnétique de l'électron.

§ 64. Propriétés du moment cinétique total

Nous avons vu qu'aussi bien le moment orbital **M** que le moment de spin **s** sont des grandeurs qui ne peuvent assurer que des valeurs quantiques discrètes. Considérons maintenant le moment cinétique total qui est la somme des moments orbital et de spin.

Présentons l'opérateur de moment total sous forme de la somme des opérateurs de moments orbital et de spin $\hat{\mathbf{M}}$ et $\hat{\mathbf{s}}$:

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{M}} + \hat{\mathbf{s}}, \tag{64.1}$$

$$\hat{J}_x = \hat{M}_x + \hat{s}_x, \quad \hat{J}_y = \hat{M}_y + \hat{s}_y, \quad \hat{J}_z = \hat{M}_z + \hat{s}_z. \tag{64.1′}$$

Nous allons montrer que les opérateurs des composantes du moment de rotation total obéissent aux mêmes règles de commutation (25.5) que les composantes du moment orbital $\hat{M}_x$, $\hat{M}_y$, $\hat{M}_z$. On notera que $\hat{\mathbf{M}}$ et $\hat{\mathbf{s}}$

sont commutables étant donné que l'opérateur $\hat{\boldsymbol{M}}$ agit sur les coordonnées et l'opérateur $\hat{\boldsymbol{s}}$ ne les affecte pas. Par suite

$$\hat{J}_x \hat{J}_y - \hat{J}_y \hat{J}_x = (\hat{M}_x + \hat{s}_x)(\hat{M}_y + \hat{s}_y) - (\hat{M}_y + \hat{s}_y)(\hat{M}_x + \hat{s}_x) = \\ = \hat{M}_x \hat{M}_y - \hat{M}_y \hat{M}_x + \hat{s}_x \hat{s}_y - \hat{s}_y \hat{s}_x = i\hbar \hat{M}_z + i\hbar \hat{s}_z \qquad (64.2)$$

(ce dernier résultat s'obtient en utilisant (25.5) et (59.1)). Nous écrirons donc

$$\hat{J}_x \hat{J}_y - \hat{J}_y \hat{J}_x = i\hbar \hat{J}_z, \qquad (64.3)$$

$$\hat{J}_y \hat{J}_z - \hat{J}_z \hat{J}_y = i\hbar \hat{J}_x, \qquad (64.3')$$

$$\hat{J}_z \hat{J}_x - \hat{J}_x \hat{J}_z = i\hbar \hat{J}_y \qquad (64.3'')$$

(les deux dernières égalités se déduisent de la première par permutation cyclique).

Déterminons maintenant l'opérateur du carré du moment de rotation total $\boldsymbol{J}^2$. Nous avons

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2 = (\hat{\boldsymbol{M}} + \hat{\boldsymbol{s}})^2 = \hat{\boldsymbol{M}}^2 + \hat{\boldsymbol{s}}^2 + 2\hat{\boldsymbol{M}}\hat{\boldsymbol{s}} = \\ = \hat{\boldsymbol{M}}^2 + \hat{\boldsymbol{s}}^2 + 2(\hat{M}_x \hat{s}_x + \hat{M}_y \hat{s}_y + \hat{M}_z \hat{s}_z). \qquad (64.4)$$

L'opérateur $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ commute avec n'importe quelle projection de $\hat{\boldsymbol{J}}$. Considérons, par exemple, la projection sur l'axe OZ $\hat{J}_z = \hat{M}_z + \hat{s}_z$. Puisque $\hat{M}_z$ commute avec $\hat{\boldsymbol{M}}^2$, $\hat{\boldsymbol{s}}^2$ et que $\hat{s}_z$ commute avec $\hat{\boldsymbol{M}}^2$ et $\hat{\boldsymbol{s}}^2$, on obtient

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2 \hat{J}_z - \hat{J}_z \hat{\boldsymbol{J}}^2 = 2(\hat{M}_x \hat{s}_x + \hat{M}_y \hat{s}_y + \hat{M}_z \hat{s}_z)(\hat{M}_z + \hat{s}_z) - \\ - 2(\hat{M}_z + \hat{s}_z)(\hat{M}_x \hat{s}_x + \hat{M}_y \hat{s}_y + \hat{M}_z \hat{s}_z).$$

En développant les parenthèses on trouve

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2 \hat{J}_z - \hat{J}_z \hat{\boldsymbol{J}}^2 = 2\{(\hat{M}_x \hat{M}_z - \hat{M}_z \hat{M}_x)\hat{s}_x + (\hat{M}_y \hat{M}_z - \hat{M}_z \hat{M}_y)\hat{s}_y + \\ + \hat{M}_x(\hat{s}_x \hat{s}_z - \hat{s}_z \hat{s}_x) + \hat{M}_y(\hat{s}_y \hat{s}_z - \hat{s}_z \hat{s}_y)\},$$

en y portant maintenant l'expression entre parenthèses figurant dans (25.5) et (59.1) on obtient finalement

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2 \hat{J}_z - \hat{J}_z \hat{\boldsymbol{J}}^2 = \\ = 2\{-i\hbar \hat{M}_y \hat{s}_x + i\hbar \hat{M}_x \hat{s}_y + \hat{M}_x(-i\hbar \hat{s}_y) + \hat{M}_y(+i\hbar \hat{s}_x)\} = 0.$$

La démonstration étant la même pour les deux autres composantes on écrira

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2 \hat{J}_x - \hat{J}_x \hat{\boldsymbol{J}}^2 = 0, \qquad (64.5)$$

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2 \hat{J}_y - \hat{J}_y \hat{\boldsymbol{J}}^2 = 0, \qquad (64.5')$$

$$\hat{\boldsymbol{J}}^2 \hat{J}_z - \hat{J}_z \hat{\boldsymbol{J}}^2 = 0; \qquad (64.5'')$$

on remarquera que ces égalités sont de la même forme que les égalités (25.6). Il en résulte que l'opérateur $\hat{\boldsymbol{J}}^2$ et l'opérateur de l'une des projections (mais d'une seule à la fois), $\hat{J}_z$ par exemple, peuvent être simultanément réduits à la forme diagonale, ce qui signifie que J^2 et J_z sont des grandeurs *simultanément mesurables.*

Il est tout aussi facile de voir que l'opérateur $\hat{J}^2$ commute avec les opérateurs $\hat{M}^2$ et $\hat{s}^2$. En effet si on reprend la formule (64.4) on discerne immédiatement cette propriété de l'opérateur $\hat{J}^2$, puisque $\hat{M}^2$ commute avec $\hat{M}^2$, $\hat{M}_x$, $\hat{M}_y$, $\hat{M}_z$, ainsi qu'avec $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$, $\hat{s}_z$ et $\hat{s}^2$. De même $\hat{s}^2$, étant une matrice unité (multipliée par $3/4\,\hbar^2$, cf. (59.13)), commute avec $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$, $\hat{s}_z$. Aussi

$$\hat{J}^2 \hat{M}^2 - \hat{M}^2 \hat{J}^2 = 0, \tag{64.6}$$

$$\hat{J}^2 \hat{s}^2 - \hat{s}^2 \hat{J}^2 = 0. \tag{64.6'}$$

J^2, M^2 et s^2 sont donc également des *grandeurs simultanément mesurables*. On déduit de (64.4) que

$$(\hat{M}\hat{s}) = \frac{1}{2}(\hat{J}^2 - \hat{M}^2 - \hat{s}^2). \tag{64.7}$$

Comme le produit $(\hat{M}\hat{s})$ est formé de deux grandeurs simultanément mesurables, le produit scalaire (Ms) peut être déterminé en même temps que J^2, M^2 et s^2.

En remarquant que

$$(\hat{M}\hat{s}) + \hat{s}^2 = (\hat{J}\hat{s}), \tag{64.8}$$

nous pouvons tirer encore de (64.7) le produit scalaire $(\hat{J}\hat{s})$:

$$(\hat{J}\hat{s}) = \frac{1}{2}(\hat{J}^2 - \hat{M}^2 + \hat{s}^2). \tag{64.9}$$

Nous montrerons ci-dessous que le carré du moment cinétique total J^2 et sa projection J_z sur n'importe quel axe sont quantifiés de manière analogue au moment orbital, mais avec des nombres demi-entiers. On aura notamment

$$J^2 = \hbar^2 j(j+1), \quad j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \ldots, \tag{64.10}$$

$$J_z = \hbar m_j, \qquad m_j = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \ldots, \pm j, \tag{64.11}$$

le nombre quantique j qui détermine les valeurs propres du moment total peut s'exprimer à l'aide du nombre orbital l et du nombre de spin l_s (cf. (59.14)), selon la formule:

$$j = l + l_s \quad \text{ou} \quad j = |l - l_s|. \tag{64.12}$$

A partir des formules des valeurs propres de $\hat{J}^2$ (64.10), de $\hat{M}^2$ (25.21) et de $\hat{s}^2$ (59.14) on obtient des formules pour le calcul des valeurs propres de $(\hat{M}\hat{s})$ et $(\hat{J}\hat{s})$ qui sont de grand intérêt pour la spectroscopie:

$$(\hat{M}\hat{s}) = \frac{\hbar^2}{2}[j(j+1) - l(l+1) - l_s(l_s+1)], \tag{64.13}$$

$$(\hat{J}\hat{s}) = \frac{\hbar^2}{2}[j(j+1) - l(l+1) + l_s(l_s+1)]. \tag{64.14}$$

Nous aurons à utiliser ces formules plus tard pour l'étude de l'effet Zeeman complexe.

Passons maintenant à la démonstration des formules (64.10) et (64.11). L'équation des fonctions propres de $\hat{J}^2$ est de la forme

$$\hat{J}^2 \Psi' = J^2 \Psi', \tag{64.15}$$

où Ψ' représente la colonne

$$\Psi' = \begin{vmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{vmatrix}. \tag{64.16}$$

En utilisant (64.4), (59.13) et (59.12) on arrive à la forme développée de (64.15):

$$\hat{M}^2 \begin{vmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{vmatrix} + \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{vmatrix} + 2\left\{\hat{M}_x \frac{\hbar}{2} \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} + \hat{M}_y \frac{\hbar}{2} \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix} + \right.$$
$$\left. + \hat{M}_z \frac{\hbar}{2} \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} \right\} \begin{vmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{vmatrix} = J^2 \begin{vmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{vmatrix}. \tag{64.17}$$

En y effectuant les multiplications et additions de matrices qui s'imposent, il vient

$$\begin{vmatrix} \hat{M}^2 \psi_1 + \frac{3}{4}\hbar^2 \psi_1 + \hbar \hat{M}_z \psi_1 + \hbar(\hat{M}_x - i\hat{M}_y)\psi_2 & 0 \\ \hat{M}^2 \psi_2 + \frac{3}{4}\hbar^2 \psi_2 - \hbar \hat{M}_z \psi_2 + \hbar(\hat{M}_x + i\hat{M}_y)\psi_1 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} J^2\psi_1 & 0 \\ J^2\psi_2 & 0 \end{vmatrix}, \tag{64.18}$$

et en identifiant les éléments on arrive finalement aux deux équations suivantes:

$$\hat{M}^2 \psi_1 + \frac{3}{4}\hbar^2 \psi_1 + \hbar \hat{M}_z \psi_1 + \hbar(\hat{M}_x - i\hat{M}_y)\psi_2 = J^2 \psi_1, \tag{64.19}$$

$$\hat{M}^2 \psi_2 + \frac{3}{4}\hbar^2 \psi_2 - \hbar \hat{M}_z \psi_2 + \hbar(\hat{M}_x + i\hat{M}_y)\psi_1 = J^2 \psi_2. \tag{64.19'}$$

Ces équations se résolvent aisément en posant

$$\psi_1 = aY_{lm}(\theta, \varphi), \quad \psi_2 = bY_{l,\,m+1}(\theta, \varphi), \tag{64.20}$$

où $Y_m(\theta, \varphi)$ est une fonction sphérique; a et b sont des coefficients indéterminés. Nous avons maintenant

$$\hat{M}^2 \psi_1 = \hbar^2 l(l+1)\psi_1, \quad \hat{M}_z \psi_1 = \hbar m \psi_1, \tag{64.21}$$

$$\hat{M}^2 \psi_2 = \hbar^2 l(l+1)\psi_2, \quad \hat{M}_z \psi_2 = \hbar(m+1)\psi_2, \tag{64.21'}$$

puis sur la base des propriétés des fonctions sphériques [1]), on a

$$(\hat{M}_x - i\hat{M}_y) Y_{lm} = -\hbar\sqrt{(l+m)(l-m+1)}\, Y_{l,\,m-1}, \tag{64.22}$$

$$(\hat{M}_x + i\hat{M}_y) Y_{lm} = -\hbar\sqrt{(l-m)(l+m+1)}\, Y_{l,\,m+1}. \tag{64.22'}$$

[1]) Voir annexe V, formules (33), (34).

Portant dans les équations (64.19) les expressions de ψ_1 et ψ_2 données par (64.20) et utilisant (64.21) et (64.22) nous obtenons après élimination de $\hbar^2 Y_{lm}$ dans la première de ces équations et de $\hbar^2 Y_{l,\,m+1}$ dans la seconde:

$$\left[l(l+1)+\frac{3}{4}+m\right]a-\sqrt{(l+m+1)(l-m)}\,b=\lambda a, \qquad (64.23)$$

$$\left[l(l+1)+\frac{3}{4}-m-1\right]b-\sqrt{(l+m+1)(l-m)}\,a=\lambda b, \qquad (64.23')$$

avec

$$\lambda=\frac{J^2}{\hbar^2}. \qquad (64.24)$$

Afin que ces équations aient des solutions non nulles, il faut que leur déterminant soit égal à zéro. Nous obtenons alors l'équation permettant de déterminer λ:

$$\begin{vmatrix} l(l+1)+\frac{3}{4}+m-\lambda & -\sqrt{(l+m+1)(l-m)} \\ -\sqrt{(l+m+1)(l-m)} & l(l+1)+\frac{3}{4}-m-1-\lambda \end{vmatrix}=0. \qquad (64.25)$$

On en tire deux racines

$$\lambda=\left(l+\frac{1}{2}\right)^2\pm\left(l+\frac{1}{2}\right). \qquad (64.26)$$

En identifiant avec (64.24) nous obtenons les valeurs propres de J^2

$$J^2=\hbar^2\left(l+\frac{1}{2}\right)\left(l+\frac{3}{2}\right), \qquad (64.27)$$

$$J^2=\hbar^2\left(l-\frac{1}{2}\right)\left(l+\frac{1}{2}\right). \qquad (64.27')$$

La première valeur propre correspond à l'addition des moments orbital et de spin, la seconde à leur différence. En portant la valeur de λ dans les équations (64.23) et les résolvant ensuite, on trouve les valeurs de a et de b, et simultanément les fonctions propres (64.20). En même temps nous les normons de telle sorte que $a^2+b^2=1$.

Des calculs simples permettent de trouver les fonctions de la valeur propre de

$$\psi_1=\sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}\,Y_{lm}$$
$$\psi_2=-\sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}\,Y_{l,\,m+1} \qquad (64.28)$$

et de la valeur propre de (64.27')

$$\psi_1=\sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}\,Y_{lm},$$
$$\psi_2=\sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}\,Y_{l,\,m+1}. \qquad (64.28')$$

Nous voyons que les solutions obtenues sont dégénérées. Effectivement si la valeur de l est donnée, nous pouvons adopter différentes valeurs du nombre $m = 0, +1, +2, \ldots, \pm l$, la valeur propre de J^2 n'en dépendant pas. La cause de cette dégénérescence réside en ce que la valeur absolue du moment de rotation J^2 étant fixée, il peut prendre différentes orientations dans l'espace. Pour le prouver nous allons montrer que les solutions (64.28) et (64.28′) sont également les fonctions propres de l'opérateur $\hat{J}_z$ qui est la projection sur l'axe OZ du moment total $\hat{J}$.

L'équation des fonctions propres de l'opérateur $\hat{J}_z$ est

$$\hat{J}_z \psi = J_z \psi, \tag{64.29}$$

ce qui s'écrit sous forme développée

$$(\hat{M}_z + s_z)\psi = \left\{ \hat{M}_z + \frac{\hbar}{2}\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} \right\} \begin{vmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{vmatrix} = J_z \begin{vmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{vmatrix}.$$

De là, en utilisant (64.21), on obtient

$$\begin{vmatrix} \left(\hbar m + \frac{\hbar}{2}\right)\psi_1 & 0 \\ \left(\hbar m + \hbar - \frac{\hbar}{2}\right)\psi_2 & 0 \end{vmatrix} = \hbar\left(m + \frac{1}{2}\right)\begin{vmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{vmatrix} = J_z \begin{vmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{vmatrix}, \tag{64.30}$$

ce qui montre que nos solutions correspondent à la valeur propre

$$J_z = \hbar\left(m + \frac{1}{2}\right). \tag{64.31}$$

Si nous reprenons les solutions (64.28) et (64.28′) nous pouvons remarquer que dans la première solution m peut parcourir les valeurs $m = -(l+1)$ (avec $\psi_1 = 0$), $-l$, $-l+1, \ldots, 0, 1, 2, \ldots, l$, et dans la seconde les valeurs $m = -l, -l+1, \ldots, 0, 1, 2, \ldots, (l-1)$ (pour $m = l$, $\psi_1 = \psi_2 = 0$). Si nous introduisons maintenant le nombre quantique $j = l + 1/2 = l + l_s$ ou $j = |l - l_s| = |l - 1/2|$, nous pouvons mettre (64.27) et (64.27′) sous la forme (64.10). Si enfin nous adoptons la notation $m_j = m + 1/2$ et prenons les valeurs possibles de m pour une valeur donnée de l, nous retombons sur (64.11).

§ 65. Numérotage des termes de l'atome, compte tenu du spin de l'électron. Structure en multiplet des spectres

Nous avons caractérisé l'état d'un électron soumis à l'action d'un champ de forces centrales par trois nombres quantiques n, l, m. Les niveaux quantiques E_{nl} de l'électron étaient alors définis à l'aide des nombres quantiques n et l. Mais nous avons ignoré entièrement le spin électronique. Si on en tient compte, chacun des états $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ sera en fait un état double, puisque le spin peut avoir deux orientations

$$s_z = \hbar m_s, \quad m_s = \pm\frac{1}{2}. \tag{65.1}$$

On doit ajouter aux trois nombres quantiques déterminant l'état du centre de masse de l'électron, un quatrième m_s caractérisant le spin de l'électron. Désignons par $\psi_{nlmm_s}(r, \theta, \varphi, s_z)$ la fonction d'onde de l'électron tenant

compte de son spin. Comme nous n'avons pas à tenir compte ici de l'interaction du spin avec le mouvement orbital, cette fonction peut être représentée, d'après (60.5), par

$$\psi_{nlmm_s}(r, \theta, \varphi, s_z) = \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)\, S_{m_s}(s_z) \qquad (65.2)$$

(nous avons remplacé ici l'indice α de la fonction S par l'indice m_s). Le niveau quantique correspondant à cette fonction d'onde est

$$E = E_{nl}. \qquad (65.3)$$

Les quatre nombres quantiques peuvent prendre les valeurs suivantes

$$n = 1, 2, 3, \ldots, \quad 0 \leqslant l \leqslant n-1,$$
$$-l \leqslant m \leqslant l, \quad m_s = \pm 1/2. \qquad (65.4)$$

A chaque terme E_{nl} correspondent $2l+1$ états, différant par l'orientation du moment orbital; chacun de ces états se scinde en deux états se distinguant par l'orientation de leur spin. En tout il y a $2(2l+1)$ états, et par conséquent nous avons affaire à une dégénérescence d'ordre $2(2l+1)$.

Si en outre on tient compte de la faible interaction du spin avec le champ magnétique des courants orbitaux, l'énergie de chaque état sera encore fonction de l'orientation du spin **s** par rapport à celle du moment orbital **M**. Nous n'exposerons pas ici le calcul de la correction qu'impose l'interaction du spin avec le mouvement orbital parce qu'elle est du même ordre de grandeur que la correction tenant compte de la dépendance de la masse de l'électron avec la vitesse. Ceci montre qu'un calcul précis de l'éclatement des niveaux nécessite la mise en œuvre de l'équation de mouvement relativiste, qui sort du cadre de ce cours. Nous nous contenterons donc d'une étude qualitative de l'éclatement des niveaux et d'une estimation de la grandeur de l'éclatement résultant. Le moment magnétique de l'électron $\mathfrak{M}_B$ se trouve dans le champ magnétique $\mathcal{H}_l$ créé par le courant orbital. Son énergie dans ce champ est

$$\Delta E = -(\mathfrak{M}_B \mathcal{H}_l). \qquad (65.5)$$

Pour obtenir une estimation de l'intensité du champ magnétique $\mathcal{H}_l$, nous l'assimilerons au champ magnétique d'un dipôle équivalent aux courants orbitaux, donc d'un dipôle de moment $\mathfrak{M}_l$. Ce champ vaut

$$\mathcal{H}_l = \frac{(3\,\mathfrak{M}_l\,\mathbf{r})\,\mathbf{r}}{r^5} - \frac{\mathfrak{M}_l}{r^3}, \qquad (65.6)$$

r est le rayon vecteur reliant les dipôles $\mathfrak{M}_l$ et $\mathfrak{M}_B$. Comme il nous suffit de connaître l'ordre de grandeur de ΔE, nous poserons $\mathcal{H}_l \approx \frac{\mathfrak{M}_l}{a^3}$, où a est une longueur de l'ordre des distances interatomiques (10^{-8} cm). On aura alors

$$\Delta E \approx \frac{\mathfrak{M}_B\,\mathfrak{M}_l}{a^3} \cos(\mathfrak{M}_B, \mathcal{H}_l). \qquad (65.7)$$

Les moments $\mathfrak{M}_l$ et $\mathfrak{M}_B$ ont des valeurs de l'ordre du magnéton de Bohr ($9{,}27 \cdot 10^{-21}$ erg/G), tandis que cos ($\mathfrak{M}$, $\mathcal{H}$) ne peut assumer, conformément aux propriétés du spin, que deux valeurs ± 1 (selon que le spin est orienté dans le sens du champ ou à l'encontre de celui-ci). En substituant dans (65.7) les valeurs numériques nous trouvons $\Delta E \approx \pm 8 \cdot 10^{-15}$ erg. Cette valeur est petite devant la différence d'énergie des niveaux se distinguant entre eux par leurs nombres quantiques n et l, ce qui fait que les nouvelles raies spectacles qui apparaissent par éclatement se trouvent à petite distance en énergie les unes des autres. En particulier pour le doublet de Na, que nous avons cité au § 57 (raies 5896 Å et 5890 Å) $\Delta E = 2{,}8 \cdot 10^{-15}$ erg.

Nous voyons ainsi que l'*origine de la structure en multiplet des raies spectrales peut être attribuée à la différence des orientations du moment magnétique de spin et du champ magnétique interne de l'atome.*

Il s'ensuit de notre raisonnement que dans le cas d'atomes ne disposant que d'un seul électron optique, il ne peut y avoir que des *doublets* (raies dédoublées) correspondant aux deux orientations possibles du spin. Ce résultat théorique est pleinement confirmé par l'expérience.

Voyons maintenant comment numérote-t-on les niveaux quantiques des atomes, compte tenu de la structure en multiplet. On remarquera que lorsqu'on tient compte de l'interaction spin-orbite, ni le moment orbital **M**, ni le moment de spin **s** n'ont des valeurs déterminées dans un état d'énergie donnée (puisqu'ils ne sont pas commutables avec l'opérateur de Hamilton $\hat{H}$). Selon la mécanique classique on devrait avoir une précession des vecteurs **M** et **s** autour du vecteur moment total **J**:

$$\mathbf{J} = \mathbf{M} + \mathbf{s} \qquad (65.8)$$

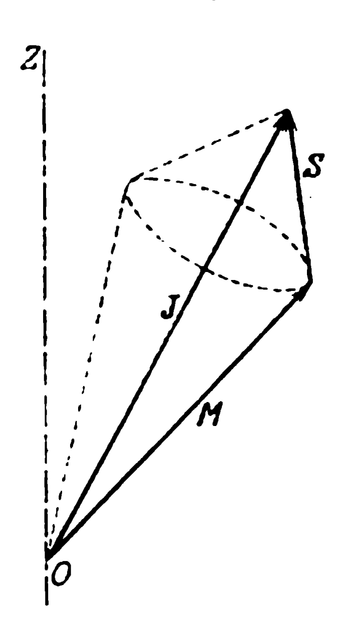


Fig. 48. Addition du moment de spin et du moment orbital et leur précession autour de la direction du moment total J.

(voir fig. 48). Le moment total **J** reste invariable lors de cette précession. Une situation analogue se retrouve en mécanique quantique. Lorsqu'on tient compte de l'interaction spin-orbite seul le moment total **J** a une valeur bien déterminée dans un état d'énergie donnée (**J** commute avec l'opérateur de Hamilton $\hat{H}$). Il s'ensuit que chaque fois que l'on tient compte de l'interaction spin-orbite, on doit classer les états quantiques selon les valeurs du moment total **J**.

Nous avons montré au paragraphe précédent que le moment total **J** est quantifié selon les mêmes règles que le moment orbital. En effet si on introduit un nombre quantique j caractérisant le moment total **J**, on doit avoir

$$\mathbf{J}^2 = \hbar^2 j(j+1), \qquad (65.9$$

la projection de **J** sur un axe arbitraire OZ étant égale à:

$$J_z = \hbar m_j, \tag{65.10}$$

avec

$$j = l + l_s, \quad l_s = 1/2, \tag{65.11}$$

dans le cas où le moment de spin est parallèle au moment orbital, et

$$j = |l - l_s|, \tag{65.12}$$

lorsqu'ils sont antiparallèles. On trouve de même que le nombre quantique m_j définissant la projection J_z est

$$m_j = m + m_s, \quad m_s = \pm 1/2. \tag{65.13}$$

Or comme l et m sont des nombres entiers et l_s et m_s des nombres demi-entiers, on a

$$j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \ldots, \quad m_j = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \ldots, \pm j. \tag{65.14}$$

L'énergie du terme spectral doit être différente selon l'orientation du spin, notamment pour $j = l + 1/2$ et pour $j = |l - 1/2|$. *Il convient donc dans ce cas de caractériser les niveaux d'énergie par la valeur du nombre quantique principal n, par celle du nombre orbital l et enfin par le nombre j déterminant le moment total* **J**; on aura donc dans ce cas

$$E = E_{nlj}. \tag{65.15}$$

Les fonctions d'onde dépendent de la variable de spin s_z et sont différentes pour différentes valeurs de j:

$$\psi_{nljm_j} = \psi_{nljm_j}(r, \theta, \varphi, s_z). \tag{65.16}$$

(Les variables r, θ, φ et s_z ne sont pas séparables.) Les niveaux quantiques correspondant à une valeur donnée de l, et différant par la valeur de j, sont disposés très près les uns des autres, puisqu'ils ne diffèrent que par la différence des énergies d'interaction du spin avec le mouvement orbital pour les deux orientations possibles du spin. Les quatre nombres quantiques n, l, j, m_j peuvent prendre les valeurs suivantes

$$n = 1, 2, 3, \ldots, \tag{65.17}$$

$$0 \leqslant l \leqslant n - 1, \tag{65.17'}$$

$$j = l + l_s \quad \text{ou} \quad |l - l_s|, \; l_s = 1/2, \tag{65.17''}$$

$$-j \leqslant m_j \leqslant j. \tag{65.17'''}$$

Nous avons déjà mentionné que les valeurs du moment orbital l sont désignées en spectroscopie par les lettres:

$$s\,(l = 0), \quad p\,(l = 1), \quad d\,(l = 2), \quad f\,(l = 3), \ldots$$

Devant la lettre convenable on place la valeur du nombre quantique principal n et en indice à droite de la lettre on inscrit la valeur du nombre j.

Ainsi, par exemple, un niveau (terme spectral) correspondant à $n = 3$, $l = 1$, $j = 3/2$, sera indexé: $3p_{3/2}$. Parfois on y adjoint encore un chiffre en haut et à gauche de la lettre caractéristique ($3^2p_{3/2}$) qui sert à indiquer que le terme $3^2p_{3/2}$ est un doublet. Dans le cas où il n'y a qu'un seul électron optique, cette dernière indication est superflue, puisque tous les termes y sont des doublets ($j = l + l_s$ et $j = |l - l_s|$ à l'exception, bien entendu, des niveaux s pour lesquels $l = 0$).

Lorsque nous étudierons l'atome d'hélium, nous nous trouverons en présence d'une structure en multiplet plus complexe. Du fait de l'existence de deux électrons on y trouve des termes singlets et des termes triplets (cf. § 122). Pour distinguer ces termes on maintient l'indice caractérisant la multiplicité du terme. Autrement dit un *niveau usuellement indexé par* $E_{3.1,\,3/2}$ *sera indexé en spectroscopie par* $3^2p_{3/2}$. La fig. 49 représente un schéma des niveaux d'énergie d'un atome hydrogénoïde (d'un atome ne disposant que d'un seul électron optique), tenant compte de la structure en multiplet. Sur ce même schéma sont donnés les nombres quantiques et les notations spectroscopiques.

A chacun des niveaux considérés E_{nlj} correspondent $2j + 1$ états se distinguant entre eux par le nombre m_j, c'est-à-dire par l'orientation du moment total **J**. Ce n'est qu'en appliquant un champ extérieur que

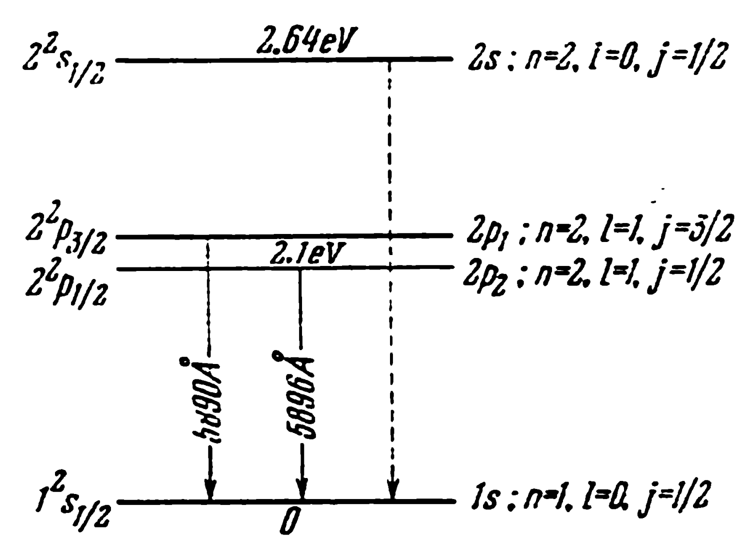


Fig. 49. Structure en multiplet du terme $2p$ de l'atome de sodium.

Les raies 5889,963 Å et 5895,930 Å forment le doublet bien connu du sodium, raies jaunes D_1 et D_2. Le terme $2s$ se trouve à grande distance des termes $2p$, comme il se doit pour les atomes hydrogénoïdes (la dégénérescence « l » est levée)

ces niveaux confondus peuvent se scinder (cf. théorie de l'effet Zeeman complexe au § 74). En l'absence de champ extérieur nous avons une dégénérescence d'ordre $2j + 1$. Ainsi le terme $2s_{1/2}$ est doublement dégénéré, correspondant à deux états se distinguant par l'orientation de leurs spins. Le terme $2p_{3/2}$ est dégénéré quatre fois, conformément aux différentes orientations possibles de **J** : $m_j = \pm 1/2, \pm 3/2$.

CHAPITRE XI

THÉORIE DE PERTURBATION

§ 66. Définition du problème

Ce n'est que dans un petit nombre de cas qu'on arrive à résoudre le problème de la détermination des niveaux quantiques d'un système (ce qui revient à déterminer les valeurs propres et les fonctions propres de l'opérateur d'énergie $\hat{H}$) à l'aide de fonctions qui ont fait l'objet d'études mathématiques. Pour la majorité des problèmes que pose la mécanique atomique il n'existe pas de solutions simples. Aussi doit-on accorder une grande importance à un groupe important de problèmes se laissant ramener de façon approchée à des problèmes concernant des systèmes plus simples dont on connaît les valeurs propres E_n^0 et les fonctions propres ψ_n^0. Une telle possibilité se présente lorsque l'opérateur d'énergie $\hat{H}$ du système à l'étude ne diffère que peu de l'opérateur $\hat{H}^0$ d'un système plus simple.

La signification exacte de l'expression « diffère peu » se révélera de l'exposé qui suit. Nous allons indiquer pour commencer les cas se rapportant aux problèmes pouvant être résolus de manière approchée. Supposons que soient connus les fonctions d'onde et les niveaux quantiques des électrons d'un atome. Le problème qui nous intéressera est de déterminer comment seront modifiés ces niveaux et ces fonctions d'onde si on place notre atome dans un champ électrique ou magnétique extérieur.

Les champs que l'on peut utiliser dans les études expérimentales sont généralement petits devant le champ coulombien interatomique [1]. L'action du champ extérieur peut être considérée comme une petite correction ou, comme nous le dirons dans ce qui suit, une *perturbation* (ce terme a été emprunté à la mécanique céleste où il fut tout d'abord employé pour désigner l'influence qu'exerce une planète sur l'orbite d'une autre planète) Ce même procédé permet de tenir compte de faibles interactions entre les électrons, qui se manifestent au sein des atomes, qu'elles soient d'origine magnétique ou même coulombienne. La théorie de perturbation a pour objet l'élaboration de méthodes générales aptes à résoudre ces sortes de problèmes.

---

[1]) En ce qui concerne les champs électriques on arrive à créer des champs d'intensité comparables aux champs régnant au sein de l'atome (cf. § 101).

Au début nous limiterons notre exposé à l'étude de cas où l'opérateur d'énergie $\hat{H}$ présente un spectre discret. Soit $\hat{H}$ le hamiltonien qui nous est donné

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{W}. \qquad (66.1)$$

Nous considérerons que le terme complémentaire $\hat{W}$ est petit et nous l'appellerons *énergie de perturbation* (ou parfois perturbation tout court). Nous supposerons en outre que les valeurs propres E_n^0 et les fonctions propres ψ_n^0 de l'opérateur $\hat{H}^0$ sont connues, ce qui implique que

$$\hat{H}^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0. \qquad (66.2)$$

Le problème à résoudre consiste à déterminer les valeurs propres E_n de l'opérateur $\hat{H}$ ainsi que ses fonctions propres. Nous savons que ce problème se ramène à la résolution de l'équation de Schrödinger

$$\hat{H} \psi = E\psi. \qquad (66.3)$$

L'équation (66.3) ne diffère de l'équation (66.2) que par l'existence du terme $\hat{W}\psi$ que nous considérons comme petit.

Pour résoudre de façon approchée notre problème par les méthodes de la théorie de perturbation on commence par présenter l'équation (66.3) dans une représentation basée sur les valeurs propres E_n^0 de l'opérateur $\hat{H}^0$, ce qui revient à prendre (66.2) dans la représentation en « E^0 ». Si l'opérateur $\hat{H}$ (66.1) et l'équation (66.3) sont donnés dès le début dans une représentation en « coordonnées », comme cela se produit le plus souvent, on devra passer de cette représentation-ci à une représentation en « E^0 ». Rappelons les modalités de ce changement de représentation. Nous ne ferons figurer de façon explicite que la seule coordonnée x (en cas de besoin on peut entendre par x n'importe quelle quantité de variables, de même que l'indice n figurant auprès de la fonction d'onde ψ_n peut signifier plusieurs nombres quantiques). Soient $\psi_n^0(x)$ les fonctions propres de l'opérateur $\hat{H}^0$ données dans la représentation en « x ». Développons la fonction cherchée $\psi(x)$ en une série suivant les fonctions $\psi_n^0(x)$:

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n^0(x). \qquad (66.4)$$

L'ensemble de tous les c_n constituera alors la fonction ψ dans sa représentation en « E^0 ».

Portons (66.4) dans l'équation (66.3), multiplions-la par $\psi_m^{0*}(x)$ et intégrons par rapport à x; on obtient alors:

$$\sum_n H_{mn} c_n = E c_m, \qquad (66.5)$$

où H_{mn} est l'élément de matrice de l'opérateur $\hat{H}$ dans la représentation en « E^0 »:

$$H_{mn} = \int \psi_m^{0*} \hat{H} \psi_n^0 \, dx. \qquad (66.6)$$

La matrice formée par les éléments H_{mn} est précisément l'opérateur $\hat{H}$ dans la représentation en « E^0 ». Compte tenu de (66.1) et de (66.2) il vient

$$H_{mn} = \int \psi_m^{0*}(\hat{H}^0 + \hat{W})\,\psi_n^0\,dx = \int \psi_m^{0*}\hat{H}^0\psi_n^0\,dx +$$

$$+ \int \psi_m^{0*}\hat{W}\,\psi_n^0\,dx = E_n^0\,\delta_{mn} + W_{mn}, \qquad (66.6')$$

où W_{mn} est l'élément de matrice de l'énergie de perturbation dans la représentation en « E^0 »:

$$W_{mn} = \int \psi_m^{0*}\hat{W}\,\psi_n^0\,dx. \qquad (66.7)$$

La matrice formée par les éléments W_{mn} est l'opérateur $\hat{W}$ dans cette même représentation. Si nous portons (66.6') dans (66.5) nous obtenons

$$\sum_n (E_n^0\,\delta_{mn} + W_{mn})\,c_n = Ec_m. \qquad (66.8)$$

En groupant tous les termes dans le premier membre

$$(E_m^0 + W_{mm} - E)\,c_m + \sum_{n \neq m} W_{mn}c_n = 0, \qquad (66.9)$$

n et m parcourant toutes les valeurs à l'aide desquelles sont numérotées les fonctions du système non perturbé ψ_n^0.

Jusqu'à présent nous n'avons fait aucun usage du fait que $\hat{W}$ est petit, de sorte que l'équation (66.9) est parfaitement exacte. Or la théorie de perturbation a pour objet de faire usage de ce que, par hypothèse, les quantités W_{mn} sont petites. Pour rendre explicite l'idée de la petitesse de $\hat{W}$ nous poserons

$$\hat{W} = \lambda\,\hat{w}, \qquad (66.10)$$

où λ est un paramètre petit. Lorsque $\lambda = 0$, $\hat{H}$ se confond avec $\hat{H}^0$, et (66.9) s'écrit sous la forme

$$(E_m^0 + \lambda w_{mm} - E)\,c_m + \lambda \sum_{n \neq m} w_{mn}\,c_n = 0. \qquad (66.11)$$

Nous résoudrons cette équation par rapport aux puissances de λ, en considérant λ comme une quantité petite. Pour $\lambda = 0$, (66.11) se ramène tout simplement à (66.2) dans sa représentation en « E^0 »:

$$(E_m^0 - E)\,c_m = 0, \qquad (66.12)$$

qui a pour solutions

$$E^{(0)} = E_m^{(0)}, \quad c_m^{(0)} = 1. \qquad (66.13)$$

Pour de faibles valeurs de λ on peut s'attendre à ce que les solutions de l'équation (66.11) soient proches de celles de l'équation (66.12), donc

peu différentes des solutions (66.13). Nous pouvons expliciter cette hypothèse en représentant les fonctions propres c_m de l'équation (66.11) et ses valeurs propres E sous la forme de séries de puissances du petit paramètre λ:

$$c_m = c_m^{(0)} + \lambda c_m^{(1)} + \lambda^2 c_m^{(2)} + \ldots \tag{66.14}$$

et

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \ldots \tag{66.15}$$

Pour $\lambda = 0$, (66.14) et (66.15) se réduisent à (66.13), ce qui implique que $E^{(0)}$ devient alors égal à E_m^0. Il apparait que la solution de l'équation (66.11) dépend largement de la dégénérescence ou de la non-dégénérescence des états du système $\hat{H}^0$. Dans le cas où ces états sont dégénérés, à chaque valeur propre E_n^0 correspondent plusieurs fonctions propres et s'ils ne le sont pas, une seule fonction ψ_m^0. Nous allons examiner ces deux cas à tour de rôle.

§ 67. Calcul de perturbation en l'absence de dégénérescence

Posons qu'à chaque valeur propre E_n^0 de l'équation (66.2) d'un système non perturbé ne correspond qu'une seule fonction propre ψ_n^0, donc une seule amplitude c_n^0. Portons les séries (66.14) et (66.15) dans l'équation (66.11) et regroupons les termes de mêmes puissances du paramètre λ

$$(E_m^0 - E^{(0)})\, c_m^{(0)} + \lambda\Big[\big(w_{mm} - E^{(1)}\big)\, c_m^{(0)} + \big(E_m^{(0)} - E^{(0)}\big)\, c_m^{(1)} + \sum_{n \neq m} w_{mn}\, c_n^{(0)}\Big] + \lambda^2\Big[(w_{mm} - E^1)\, c_m^{(1)} - E^2 c_m^{(0)} + (E_m^{(0)} - E^{(0)})\, c_m^{(0)} + \sum_{n \neq m} w_{mn}\, c_n^{(1)}\Big] + \ldots = 0. \tag{67.1}$$

Sous cette forme il est facile de résoudre l'équation (66.11) par la méthode des approximations successives. L'approximation d'ordre zéro s'obtient en posant $\lambda = 0$; on trouve alors

$$\big(E_m^{(0)} - E^{(0)}\big)\, c_m^{(0)} = 0, \quad m = 1, 2, 3, \ldots, k, \ldots \tag{67.2}$$

C'est l'équation du système non perturbé $\hat{H}^0$. Supposons que nous voulons connaître comment varie la position du niveau E_k^0 ainsi que sa fonction propre ψ_k^0 sous l'influence d'une perturbation $\hat{W}$. Nous adopterons alors la k-ième solution de (67.2):

$$E^{(0)} = E_k^{(0)}, \quad c_m^{(0)} = \delta_{mk}, \tag{67.3}$$

qui implique que tous les $c_m^{(0)} = 0$ sauf $c_k^{(0)} = 1$.

Nous dirons que la solution (67.3) est une *approximation d'ordre zéro.* Portons cette solution dans (67.1) afin de trouver l'approximation suivante d'ordre un. Cette substitution conduit à:

$$\lambda\left[(w_{mm}-E^{(1)})\,\delta_{mk}+\left(E_m^0-E_k^0\right)c_m^{(1)}+\sum_{n\neq m} w_{mn}\,\delta_{nk}\right]+O(\lambda^2)=0, \tag{67.4}$$

par $O(\lambda^2)$ on a désigné les termes en λ^2 et des puissances plus élevées. En nous limitant à cette première approximation nous devons admettre que ces termes sont suffisamment petits pour pouvoir être négligés. On obtient alors

$$(w_{mm}-E^1)\,\delta_{mk}+\left(E_m^0-E_k^0\right)c_m^1+\sum_{n\neq m} w_{mn}\,\delta_{nk}=0. \tag{67.4'}$$

Si nous choisissons parmi toutes ces équations, l'équation de numéro $m=k$, nous aurons

$$w_{kk}-E^{(1)}=0, \tag{67.4''}$$

et on en tire la correction à apporter à la première approximation de E_k^0

$$E^{(1)}=w_{kk}. \tag{67.5}$$

En utilisant les équations pour lesquelles $m\neq k$, on calcule les corrections que l'on doit apporter aux amplitudes $c_m^{(1)}$; avec $m\neq k$ on tire de (67.4')

$$\left(E_m^0-E_k^0\right)c_m^1+w_{mk}=0, \tag{67.4'''}$$

d'où

$$c_m^{(1)}=\frac{w_{mk}}{E_k^0-E_m^0},\quad w\neq k. \tag{67.6}$$

Faisons maintenant le calcul de deuxième approximation; on doit alors tenir compte des termes en λ^2. Substituons les résultats de la première approximation (67.5) et (67.6) dans (67.1), ce qui donne

$$\lambda^2\left[(w_{mm}-w_{kk})\frac{w_{mk}}{E_k^0-E_m^0}-E^2\,\delta_{mk}+\left(E_m^0-E_k^0\right)c_m^{0}+\right.$$
$$\left.+\sum_{n\neq k} w_{mn}\frac{w_{nk}}{E_k^0-E_n^0}\right]+O(\lambda^3)=0. \tag{67.7}$$

par $O(\lambda^3)$ sont indiqués les termes en λ^3 et de puissances plus élevées. En négligeant ces termes nous arrivons à une équation permettant de déterminer $E^{(2)}$ et $c_m^{(2)}$ (deuxième approximation). L'équation de numéro d'ordre $m=k$ est maintenant

$$-E^{(2)}+\sum_{k\neq n}\frac{w_{kn}\,w_{nk}}{E_k^0-E_n^0}=0. \tag{67.7'}$$

A partir de cette équation on calcule le terme de correction à l'énergie en deuxième approximation

$$E^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{w_{kn}\, w_{nk}}{E_k^0 - E_n^0}. \tag{67.8}$$

A partir des équations avec $m \neq k$ on trouve les $c_m^{(2)}$:

$$c_m^2 = -\frac{w_{kk}\, w_{mk}}{(E_m^0 - E_k^0)^2} + \sum_n \frac{w_{mn}\, w_{nk}}{(E_k^0 - E_n^0)(E_k^0 - E_m^0)}, \quad m \neq k, \quad n \neq k. \tag{67.9}$$

Nous pouvons continuer ainsi, passant d'une approximation à la suivante. Nous nous arrêterons à la deuxième approximation et enregistrerons les résultats obtenus. Conformément à (66.14), (66.15), (67.3), (67.5), (67.6), (67.8) et (67.9) nous avons

$$E_k = E_k^0 + \lambda w_{kk} + \lambda^2 \sum_{n \neq k} \frac{w_{kn}\, w_{nk}}{E_k^0 - E_n^0} + O(\lambda^3), \tag{67.10}$$

$$c_k = 1,$$

$$c_m = \lambda \frac{w_{mk}}{E_k^0 - E_m^0} + \lambda^2 \left(\sum_n \frac{w_{mn}\, w_{nk}}{(E_k^0 - E_n^0)(E_k^0 - E_m^0)} - \frac{w_{kk}\, w_{mk}}{(E_m^0 - E_k^0)^2} \right) + O(\lambda^3). \tag{67.11}$$

Il apparaît de ces formules qu'en admettant que l'opérateur $\hat{W}$ est petit devant $\hat{H}^0$ ceci revient à admettre que le rapport suivant l'est aussi

$$\left| \frac{\lambda w_{nm}}{E_n^0 - E_m^0} \right| \ll 1, \quad n \neq m. \tag{67.12}$$

Si cette condition est remplie les termes de correction figurant dans (67.10) et (67.11) sont petits, de sorte que les valeurs propres E_k de l'opérateur $\hat{H}$ ainsi que ses fonctions propres $c_m(k)$ sont peu différentes des valeurs propres et des fonctions propres de l'opérateur $\hat{H}^0$. L'inégalité (67.12) est la condition même d'applicabilité de la théorie de perturbation. D'après (66.10) cette condition peut s'exprimer aussi sous la forme

$$\frac{|W_{mn}|}{|E_m - E_n|} \ll 1, \quad n \neq m, \tag{67.13}$$

où W_{mn} sont les éléments de matrice de l'opérateur de perturbation.

A l'aide de (66.4), (67.6) et de (67.5) nous pouvons exprimer notre solution dans la représentation en « x »:

$$\psi_k(x) = \psi_k^0(x) + \sum_{m \neq k} \frac{W_{mk}}{E_k^0 - E_m^0} \psi_m^0(x) + \ldots, \tag{67.14}$$

$$E_k = E_k^0 + W_{kk} + \ldots, \quad W_{kk} = \int \psi_k^{0*} \hat{W} \psi_k^0 \, dx. \tag{67.15}$$

Cette dernière formule montre que la *correction apportée en première approximation à la position en énergie des niveaux est égale à la valeur moyenne de l'énergie de perturbation dans l'état non perturbé* (ψ_k^0).

Il résulte de la condition d'applicabilité de la théorie de perturbation (67.13) que la validité des résultats du calcul approché dépend du niveau concerné. Dans un champ coulombien, par exemple, les différences d'énergie entre niveaux voisins sont données par la formule

$$E_n^0 - E_{n\pm1}^0 = -E_1^0\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n\pm1)^2}\right) = \frac{\mp 2n - 1}{n^2(n\pm1)^2}E_1^0.$$

Pour n petit cette différence peut être beaucoup plus grande que $W_{n,\,n+1}$; lorsque n est grand elle tend vers zéro comme $1/n^3$, et la condition (67.13) peut ne plus être satisfaite. Aussi la méthode de perturbation est utilisable pour le calcul des corrections de niveaux quantiques inférieurs, mais non pour les niveaux supérieurs. On doit tenir compte de cette observation chaque fois qu'on applique la théorie de perturbation à des problèmes concrets.

La deuxième remarque concerne certains cas particuliers pour lesquels, la condition (67.13) tout en étant satisfaite, les états quantiques $\hat{H}^0$ et $\hat{H}$ sont essentiellement différents. La raison en est que la nature de l'énergie de perturbation W peut être telle qu'elle modifie le caractère asymptotique de l'énergie potentielle $U(x)$. Supposons qu'on soumette un oscillateur harmonique à une perturbation $W = \lambda x^3$. L'équation de Schrödinger s'écrit alors

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{\mu\omega_0^2}{2}x^2\psi + \lambda x^3\psi = E\psi. \qquad (67.16)$$

Pour $\lambda = 0$ nous retrouvons l'équation de l'oscillateur harmonique présentant un spectre discret de l'énergie $E_n^0 = \hbar\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right)$. Les éléments de matrice de la perturbation

$$W_{mn} = \lambda\,(x^3)_{mn}$$

peuvent être aussi petits que l'on veut devant $E_m^0 - E_n^0 = \hbar\omega_0(m-n)$ tant que λ est petit. Néanmoins quelle que soit la valeur de λ l'équation (67.16) correspond à un spectre continu et ce n'est que pour $\lambda = 0$ qu'elle présente un spectre discret de valeurs propres. L'énergie potentielle $U(x) = \frac{\mu\omega_0^2 x^2}{2} + \lambda x^3$ présente en effet l'allure illustrée par la fig. 50.

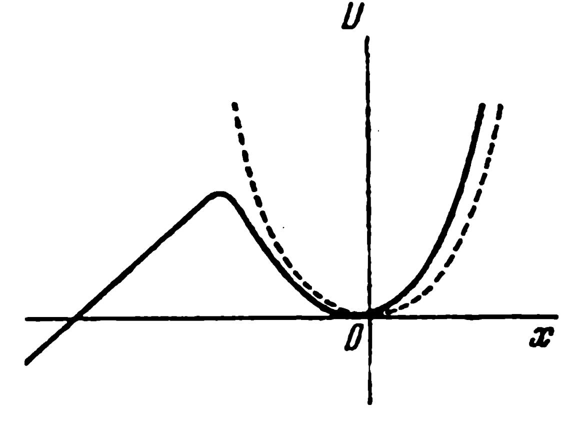


Fig. 50. Courbe de l'énergie potentielle $U(x) = \frac{\mu\omega_0^2 x^2}{2} + \lambda x^3$.

La courbe en pointillé représente $U(x) = \frac{\mu\omega_0^2}{2}x^2$

Quelle que soit la valeur de E, pour x grand et négatif, on a $U(x) < E$, ce qui signifie que la valeur asymptotique de l'énergie potentielle est plus petite que E. C'est ce qui rend continu le spectre d'énergie.

On peut se demander ce que représentent alors les fonctions approchées $\psi_n(x)$ ainsi que les niveaux E_n que nous pouvons calculer à partir de

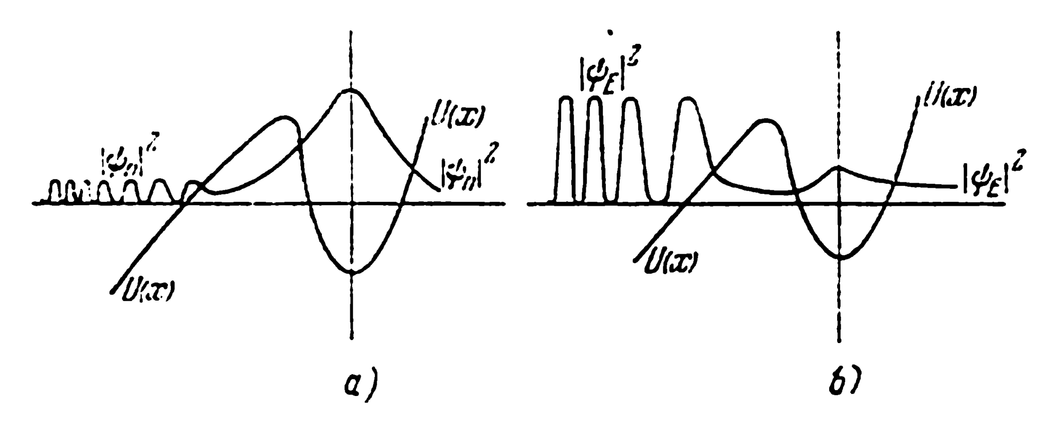


Fig. 51. Variations de l'énergie potentielle $U(x) = \frac{\mu\omega_0^2}{2}x^2 + \lambda x^3$ et de la densité de probabilité $|\psi_n|^2$.
a) pour $E \approx E_n$, b) pour $E \neq E_n$

ψ_n^0 et de E_n^0 par la méthode de perturbation, en profitant de la petitesse du paramètre λ? Il apparaît que les fonctions $\psi_n(x)$ calculées pour de faibles valeurs de λ par la méthode de perturbation sont telles qu'elles sont grandes à proximité du puits de potentiel $U(x)$ et petites partout ailleurs. La fig. 51 reproduit la courbe d'énergie potentielle $U(x)$ de la fig. 50, à laquelle on a superposé la courbe du carré du module de la fonction d'onde $|\psi(x)|^2$. La fig. 51, *a* correspond au cas où l'énergie $E = E_n \approx E_n^0$. Mais si l'énergie n'est pas égale à E_n, la fonction d'onde $\psi_E(x)$ croît lorsqu'on se trouve à une certaine distance du puits de potentiel $U(x)$ (fig. 51, *b*). Nous pouvons dire que dans le premier cas les particules se trouvent à proximité de la position d'équilibre $x = 0$, pour ainsi dire, au sein de l'atome, et dans le second cas elles se trouvent de préférence en dehors de l'atome, à une distance infiniment grande. Des états stationnaires ne peuvent apparaître que s'il existe des ondes s'étendant à l'infini ou venant de l'infini, de sorte que le flux de particules à travers la surface entournant l'atome est nul. Ce cas ne présente guère d'intérêt. On a plus souvent affaire au cas où il n'y a que des ondes s'éloignant à l'infini (cf. § 99). Dans ce dernier cas il n'y a aucun état stationnaire. En imposant qu'il n'y ait que des ondes s'éloignant à l'infini, les fonctions d'onde $\psi_n(x)$ que l'on calcule par la méthode de perturbation ne décrivent correctement le comportement des particules que pendant un temps t relativement court. Cependant ce temps t peut être grand et ce d'autant plus que le paramètre λ est petit. Un tel état $\psi_n(x)$ et les niveaux E_n qui lui correspondent nous désignerons par le terme d'états *quasi stationnaires*.

§ 68. Calcul de perturbation dans le cas de dégénérescence

Dans la majorité des problèmes d'application pratique, on se trouve en présence d'une dégénérescence, lorsqu'à une valeur propre $E = E_n^0$ du système non perturbé ($\hat{H}^0$) correspondent non pas un seul état ψ_n^0, mais plusieurs $\psi_{n1}^0, \psi_{n2}^0, \ldots, \psi_{n\alpha}^0, \ldots, \psi_{nf}^0$. Lorsqu'un tel système est soumis à une certaine perturbation $\hat{W}$, on ne peut dire, sans étude préalable, laquelle des fonctions $\psi_{n\alpha}^0$ pourrait servir d'approximation d'ordre zéro aux fonctions propres de l'opérateur $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{W}$. Effectivement au lieu d'une série de fonctions $\psi_{n1}^0, \psi_{n2}^0, \ldots, \psi_{n\alpha}^0, \ldots, \psi_{nf}^0$ appartenant à la valeur propre E_n^0 on peut tout aussi bien utiliser une série de fonctions φ_{n1}^0, $\varphi_{n2}^0, \ldots, \varphi_{n\alpha}^0, \ldots, \varphi_{nf}^0$ qui se déduisent de la première série par la transformation orthogonale linéaire:

$$\varphi_{n\alpha}^0 = \sum_{\beta=1}^{f} a_{\alpha\beta}\, \psi_{n\beta}^0, \tag{68.1}$$

$$\sum_{\beta=1}^{f} a_{\alpha\beta}\, a_{\alpha'\beta}^* = \delta_{\alpha\alpha'}. \tag{68.2}$$

Puisque les fonctions $\varphi_{n\alpha}^0$ sont des combinaisons linéaires des fonctions $\psi_{n\beta}^0$, elles seront, elles aussi, des solutions de l'équation de Schrödinger

$$\hat{H}^0 \varphi_n = E_n^0 \varphi_n, \tag{68.3}$$

répondant à la valeur propre E_n^0, et si la condition (68.2) est satisfaite elles seront orthogonales, si les fonctions $\psi_{n\alpha}^0$ le sont. Il est donc possible que les fonctions $\varphi_{n\alpha}^0$ sont des fonctions d'approximation nulle, mais on ignore quels coefficients $a_{\alpha\beta}$ il faut prendre pour obtenir l'approximation d'ordre zéro convenable.

Pour trancher cette question reprenons l'équation (66.9). On devra cependant la modifier quelque peu et préciser les notations utilisées. S'il y a dégénérescence les fonctions propres de l'opérateur doivent comporter deux indices au moins (n, α). C'est pourquoi l'équation (66.4) doit être précisée en remplaçant l'indice n par deux indices n et α. Nous aurons alors

$$\psi(x) = \sum_{n,\alpha} c_{n\alpha}\, \psi_{n\alpha}^0(x). \tag{68.4}$$

En conséquence l'équation (66.9) s'écrira (en y remplaçant n par n, α, et m par m, β):

$$\left(E_m^0 + W_{m\beta,\, m\beta} - E\right) c_{m\beta} + \sum_{n,\alpha \neq m,\beta} W_{m\beta,\, n\alpha}\, c_{n\alpha} = 0, \tag{68.5}$$

où

$$W_{m\beta,\, n\alpha} = \int \psi_{m\beta}^{0*}\, \hat{W} \psi_{n\alpha}^0\, dx \tag{68.6}$$

est l'élément de matrice de l'énergie de perturbation, que l'on déduit de (66.7) en augmentant la quantité de nombres quantiques servant à indexer l'état. E_m^0 est l'énergie du m-ième niveau quantique dans le cas où il n'y a pas de perturbation; cette énergie est indépendante du nombre quantique α (dégénérescence).

Supposons que nous nous proposons de calculer le niveau quantique du système perturbé E_k, proche du niveau E_k^0, ainsi que les fonctions propres $\psi_{k\alpha}(x)$. Nous nous limiterons à la solution de première approximation pour le niveau et d'approximation d'ordre zéro pour les fonctions.

En l'absence de dégénérescence nous avons admis tout simplement que les fonctions de l'approximation zéro coïncidaient avec celles du système non perturbé. Corrélativement dans l'approximation zéro $c_{k\alpha}^0 = 1$, et les autres amplitudes sont nulles. Or, on ne peut procéder ainsi lorsqu'il y a dégénérescence, puisque rejetant dans l'approximation zéro la perturbation $\hat{W}$, nous arrivons selon (68.5) à

$$(E_k^0 - E)\, c_{k\beta} = 0,$$

ce qui conduit pour $E = E_k^0$ non seulement à ce que $c_{k\beta} \neq 0$, mais tous les autres $c_{k\beta}$ appartenant à la valeur propre E_k^0, notamment pour $\beta = 1, 2, \ldots, f_k$, ne sont pas nuls. Ceci montre que dans l'approximation d'ordre zéro ce n'est plus une, mais tout un groupe d'amplitudes qui sont différentes de zéro. Une approximation d'ordre zéro convenable pour les fonctions du k-ième niveau sera donc

$$\left.\begin{aligned} c_{k\alpha} &= c_{k\alpha}^0 \ (\neq 0), \quad \alpha = 1, 2, \ldots, f_k,\\ c_{n\alpha}^{(0)} &= 0 \ (n \neq k). \end{aligned}\right\} \qquad (68.7)$$

Dans cette approximation nous choisirons parmi les équations (68.5) celles qui renferment des amplitudes $c_{k\alpha}$ non nulles. Ce seront les équations

$$(E_k^0 + W_{k\beta,\,k\beta} - E)\, c_{k\beta}^0 + \sum_{\alpha \neq \beta} W_{k\beta,\,k\alpha}\, c_{k\alpha}^0 = 0. \qquad (68.8)$$

Comme nous nous limitons à l'approximation d'ordre zéro pour le calcul du k-ième niveau, nous pouvons omettre l'indice k (en le gardant dans la mémoire toutefois), et nous poserons aussi

$$W_{\beta\alpha} = W_{k\beta,\,k\alpha} = \int \psi_{k\beta}^{0*}\, \hat{W} \psi_{k\alpha}^0\, dx, \qquad (68.9)$$

$$c_\alpha^{(0)} = c_{k\alpha}^{(0)}, \quad \alpha = 1, 2, \ldots, f_k. \qquad (68.9')$$

Les équations (68.8) s'écriront alors

$$(E_k^0 + W_{\beta\beta} - E)\, c_\beta^{(0)} + \sum_{\alpha \neq \beta}^{f_k} W_{\beta\alpha}\, c_\alpha^{(0)} = 0, \quad \beta = 1, 2, \ldots, f_k. \qquad (68.10)$$

Nous avons maintenu l'indice k auprès de E_k^0 pour souligner qu'il s'agit bien d'un groupe comportant f_k états correspondant à E_k^0.

Pour que les solutions de l'équation (68.10) ne soient pas nulles, il faut que le déterminant du système (68.10) soit égal à zéro:

$$\Delta(E)=\begin{Vmatrix} E_k^0+W_{11}-E & W_{12} & \dots W_{1f_k} \\ W_{21} & E_k^0+W_{22}-E & \dots W_{2f_k} \\ \dots\dots\dots & \dots\dots\dots & \dots\dots\dots \\ \dots\dots\dots & \dots\dots\dots & \dots\dots\dots \\ W_{f_k1} & \dots\dots\dots & E_k^0+W_{f_kf_k}-E \end{Vmatrix}=0. \quad (68.11)$$

C'est une équation algébrique de degré f_k qui permet de calculer E. On l'appelle couramment équation séculaire[1]). Nous en obtenons f_k racines:

$$E=E_{k1}, E_{k2}, \dots, E_{k\alpha}, \dots, E_{kf_k}. \quad (68.12)$$

Puisqu'on admet que les éléments de matrice $W_{\beta\alpha}$ sont petits, ces racines seront peu différentes les unes des autres. Nous arrivons ainsi à un résultat important: *lorsqu'on applique une perturbation le niveau dégénéré* (E_k^0) *se scinde en une série de niveaux voisins* (68.12). La dégénérescence est donc levée. Dans le cas où plusieurs racines de (68.12) seraient égales entre elles, la dégénérescence n'est levée que partiellement.

A chacune des racines $E_{k\alpha}$ (68.12) correspond une solution particulière pour les amplitudes $c_\beta^{(0)}$ donnée par l'équation (68.10). Pour marquer que la solution $c_1^{(0)}, c_2^{(0)}, \dots, c_\beta^{(0)}, \dots, c_{f_k}^{(0)}$ appartient au niveau $E_{k\alpha}$ nous ajouterons aux $c_\beta^{(0)}$ encore un indice α, et la solution des équations (68.10) pour $E_{k\alpha}$ se présentera sous la forme suivante

$$E=E_{k\alpha}, \quad c=c_{\alpha 1}^{(0)}, c_{\alpha 2}^{(0)}, \dots, c_{\alpha\beta}^{(0)}, \dots, c_{\alpha f_k}^{(0)}, \quad \alpha=1, 2, \dots, f_k. \quad (68.13)$$

Si nous avions conservé l'indice k, le numérotage des $c^{(0)}$ serait $c_{k\beta\alpha}^{(0)}$. L'équation (68.13) est la fonction d'onde approchée (approximation d'ordre zéro) de l'opérateur $\hat{H}$ dans la représentation en « E^0 ». Dans la représentation en « x » la solution (68.13) s'écrit

$$\varphi_{k\alpha}=\sum_{\beta=1}^{f_k} c_{\alpha\beta}^{(0)}\, \psi_{k\beta}^0(x). \quad (68.13')$$

Ainsi, à chaque niveau $E=E_{k\alpha}$ correspond maintenant sa fonction $\varphi_{k\alpha}$ qui représente l'approximation d'ordre zéro pour le système perturbé ($\hat{H}$),

Les fonctions (68.13') se distinguent des fonctions (68.1) en ce que dans (68.1) les coefficients $a_{\alpha\beta}$ sont arbitraires (jusqu'à y compris les conditions d'orthogonalité (68.2)), tandis que dans (68.13') les coefficients $c_{\alpha\beta}^{(0)}$ sont concrétisés. Par conséquent les fonctions à l'approximation d'ordre zéro $\varphi_{k\alpha}$ constituent un cas particulier des fonctions $\varphi_{k\alpha}^0$ du système non perturbé. Remarquons que si on calcule les approximations suivantes on pourra constater que la condition d'applicabilité de la méthode de perturbation s'exprime à nouveau par (67.13) qui dans le cas dégénéré s'écrit sous la forme suivante

$$|W_{m\beta,\,n\alpha}| \ll |E_m^0-E_n^0|. \quad (68.14)$$

[1]) Cette appellation d'équation séculaire a été empruntée à l'astronomie.

Nous avons établi au § 41 que le problème du calcul des valeurs propres et des fonctions propres de n'importe quel opérateur $\hat{L}$ donné sous sa forme matricielle se ramène à la résolution des équations (41.4) et (41.5). En entendant par opérateur $\hat{L}$ l'opérateur de l'énergie totale $\hat{H}$, nous devrons tenir compte de ce que dans le cas dégénéré on devra remplacer chacun des indices n et m figurant dans cette formule par deux indices n, α et m, β respectivement. En conséquence on obtient à partir de (41.4) les équations

$$\sum_{n,\alpha} H_{m\beta,\, n\alpha}\, c_{n\alpha} = E c_{m\beta}, \tag{68.15}$$

qui coïncident avec (68.5), puisque

$$H_{m\beta,\, n\alpha} = E_m^0\, \delta_{mn} + W_{m\beta,\, n\alpha}. \tag{68.16}$$

Dans le cas qui nous concerne maintenant la forme de l'équation (41.5) correspondant à (41.4) sera plus compliquée puisque le numérotage des lignes et des colonnes de la matrice de l'opérateur $\hat{H}$ comporte deux nombres quantiques n et α. A chaque nombre quantique n correspondent f_n valeurs différentes de α (dégénérescence d'ordre f_n). Le nombre f_n augmente avec n. Pour le premier niveau $f_1 = 1$ on n'utilise pas le terme dégénérescence.

Il est facile de disposer les éléments $H_{m\beta,\, n\alpha}$ en une matrice. Il suffit pour cela de numéroter l'une des colonnes par le couple d'indices $(n, 1)$ et les colonnes suivantes par les numéros: $(n, 2)$, $(n, 3)$, ..., (n, f_n); puis les colonnes seront indexées $(n+1, 1)$, $(n+1, 2)$, ..., jusqu'à $(n+1, f_{n+1})$, etc. Le numérotage des lignes s'effectue de façon similaire: $(m, 1)$, $(m, 2)$, ..., (m, f_m), etc. En utilisant ce procédé de numérotage des éléments de matrice $H_{m\beta,\, n\alpha}$ l'équation servant à déterminer les valeurs propres de E peut s'écrire sous la forme suivante (c'est précisément l'équation (41.5) appliquée au cas considéré):

$$\begin{vmatrix}
\boxed{H_{11,11}-E} & H_{11,21} & \cdots H_{11,2f_2} & \cdots H_{11,k1} & \cdots H_{11,kf_k} & \cdots \\
H_{21,11} & H_{21,21}-E & \cdots H_{21,2f_2} & \cdots H_{21,k1} & \cdots H_{21,kf_k} & \cdots \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
H_{2f_2,11} & H_{2f_2,21} & \cdots H_{2f_2,2f_2}-E & \cdots H_{2f_2,k1} & \cdots H_{2f_2,kf_k} & \cdots \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
H_{k1,11} & H_{k1,21} & \cdots & H_{k1,k1}-E & \cdots H_{k1,kf_k} & \cdots \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
H_{k\beta,11} & H_{k\beta,21} & \cdots & H_{k\beta,k1} & \cdots H_{k\beta,kf_k} & \cdots \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
H_{kf_k,11} & H_{kf_k,21} & \cdots & H_{kf_k,k1} & \cdots H_{kf_k,kf_k}-E & \cdots \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots
\end{vmatrix} = 0. \tag{68.17}$$

Les éléments de matrice encadrés se rapportent à un seul et même niveau quantique. Ainsi, par exemple, le premier encadrement (un élément) concerne un niveau $k = 1$, le deuxième un niveau $k = 2$, le troisième un k-ième niveau. Si nous négligeons les éléments de matrice se rapportant à des niveaux différents, c'est-à-dire les éléments tels que $H_{m\beta,\, n\alpha}$ $(m \neq n)$ (d'après (68.16) ces éléments sont égaux à $W_{m\beta,\, n\alpha}$), l'équation (68.17) se simplifie

$$\left\| \begin{array}{cccccc} \boxed{H_{11,11} - E} & 0 \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & H_{21,21} - E \cdots H_{21,2f_2} & 0 \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & \cdots\cdots\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & H_{2f_2,21} \cdots H_{2f_2,2f_2} - E & 0 \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 \cdots & \cdots & \cdots & H_{k1,k1} - E \cdots H_{k1,kf_k} & \cdots \\ 0 \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\cdots\cdots & \cdots \\ 0 \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\cdots\cdots & \cdots \\ 0 \cdots & \cdots & \cdots & H_{kf_k,k1} \cdots H_{kf_k,kf_k} - E & \cdots \end{array} \right\| = 0. \qquad (68.18)$$

Une telle matrice est dite *en gradins*. Son déterminant $\Delta^0(E)$ se décompose en un produit de déterminants d'ordres inférieurs, à savoir[1])

$$\Delta^0(E) = \left\| H_{11,11} - E \right\| \cdot \left\| \begin{array}{c} H_{21,21} - E \cdots H_{21,2f_2} \\ \cdots\cdots\cdots \\ H_{2f_2,21} \cdots H_{2f_2,2f_2} - E \end{array} \right\| \cdots$$
$$\cdots \left\| \begin{array}{c} H_{k1,k1} - E \cdots H_{k1,kf_k} \\ \cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots \\ H_{kf_k,k1} \cdots H_{kf_k,kf_k} - E \end{array} \right\| \cdots = 0. \qquad (68.19)$$

En désignant par $\Delta_{f_k}(E)$ les déterminants qui figurent dans (68.19) on écrira:

$$\Delta^0(E) = \Delta_{f_1}(E)\, \Delta_{f_2}(E) \ldots \Delta_{f_k}(E) \ldots = 0. \qquad (68.20)$$

L'équation (68.20) sera satisfaite à condition que $\Delta_{f_1}(E) = 0$ ou $\Delta_{f_2}(E) = 0$, ou d'une façon générale $\Delta_{f_k}(E) = 0$. Les racines de ces équations déterminent en première approximation l'énergie du premier, du deuxième, du k-ième niveau. L'équation

$$\Delta_{f_k}(E) = 0 \qquad (68.21)$$

[1]) On arrive immédiatement à ce résultat si on développe le déterminant (68.18) suivant les règles usuelles; c.-à-d. en formant les produits des éléments par les mineurs.

est identique aux équations (68.11) qui ont été établies par un procédé différent.

Nous avons expliqué au § 41 que le problème de la détermination des valeurs propres de l'opérateur peut être considéré comme le problème de la diagonalisation de sa matrice. De l'exposé ci-dessus il ressort que la première approximation de la théorie de perturbation consiste à négliger les éléments de matrice se rapportant à des niveaux différents, et ramène ainsi le problème de la diagonalisation d'une matrice à nombre infini d'éléments à celui de la diagonalisation de matrices finies (les différentes matrices constituantes de la matrice (68.18)).

§ 69. Eclatement des niveaux dans le cas d'une dégénérescence double

Considérons le cas particulier lorsque la dégénérescence est levée par une perturbation pour un niveau qui est deux fois dégénéré dans un système non perturbé. Posons qu'à la valeur propre E_k^0 de l'opérateur $\hat{H}^0$ correspondent deux fonctions ($f_k = 2$): ψ_{k1}^0 et ψ_{k2}^0. N'importe quelles fonctions φ_{k1}^0 et φ_{k2}^0 obtenues par transformation orthogonale de ψ_{k1}^0 et ψ_{k2}^0 seront, elles aussi, des fonctions propres de l'opérateur $\hat{H}^0$, appartenant au niveau E_k^0. Nous écrivons cette transformation sous la forme (cf. (68.1)):

$$\varphi_{k1}^0 = a_{11}\,\psi_{k1}^0 + a_{12}\,\psi_{k2}^0, \tag{69.1}$$

$$\varphi_{k2}^0 = a_{21}\,\psi_{k1}^0 + a_{22}\,\psi_{k2}^0. \tag{69.1'}$$

Pour que la condition d'orthogonalité (68.2) soit satisfaite, nous posons

$$\left.\begin{aligned} a_{11} &= \cos\theta\cdot e^{i\beta}, & a_{12} &= \sin\theta\cdot e^{-i\beta},\\ a_{21} &= -\sin\theta\cdot e^{i\beta} & a_{22} &= \cos\theta\cdot e^{-i\beta} \end{aligned}\right\} \tag{69.2}$$

θ et β sont deux angles arbitraires. Nous obtenons alors des expressions générales des fonctions d'onde correspondant au niveau d'énergie E_k^0 dégénéré deux fois:

$$\left.\begin{aligned} \varphi_{k1}^0 &= \cos\theta\cdot e^{i\beta}\,\psi_{k1}^0 + \sin\theta\cdot e^{-i\beta}\,\psi_{k2}^0,\\ \varphi_{k2}^0 &= -\sin\theta\cdot e^{i\beta}\,\psi_{k1}^0 + \cos\theta\cdot e^{-i\beta}\,\psi_{k2}^0. \end{aligned}\right\} \tag{69.3}$$

Il est facile de s'assurer de l'orthogonalité et de la nature de la normation de ces fonctions, ainsi que de ce que les coefficients $a_{\alpha\beta}$ (69.2) satisfont à la condition d'orthogonalité (68.2); avec $\beta = \theta = 0$ les équations (69.3) nous redonnent les fonctions initiales ψ_{k1}^0 et ψ_{k2}^0. Supposons qu'on fasse agir maintenant une perturbation $\hat{W}$. L'approximation d'ordre zéro s'exprimera par les fonctions qui sont les fonctions du système non perturbé, donc celles de (69.1), mais dont les coefficients ont des valeurs déterminées en ce sens que les valeurs des angles θ et β dépendront de la

nature de la perturbation. Pour déterminer ces angles nous calculerons directement les coefficients c_1 et c_2 en considérant la superposition

$$\varphi = c_1 \psi^0_{k1} + c_2 \psi^0_{k2}. \tag{69.4}$$

Conformément à la théorie que nous avons exposée ces coefficients se laissent déterminer par l'équation (68.10) qui dans notre cas particulier se présente sous la forme

$$\left.\begin{aligned}(E^0_k + W_{11} - E)\, c_1 + W_{12}\, c_2 = 0,\\ (E^0_k + W_{22} - E)\, c_2 + W_{21}\, c_1 = 0,\end{aligned}\right\} \tag{69.5}$$

où W_{11}, W_{12}, W_{21} et W_{22} sont les éléments de matrice de l'énergie de perturbation:

$$W_{11} = \int \psi^{0*}_{k1} \hat{W} \psi^0_{k1}\, dx, \tag{69.6}$$

$$W_{22} = \int \psi^{0*}_{k2} \hat{W} \psi^0_{k2}\, dx, \tag{69.6'}$$

$$W_{12} = W^*_{21} = \int \psi^{0*}_{k1} \hat{W} \psi^0_{k2}\, dx. \tag{69.6''}$$

L'équation séculaire (68.11) se présente alors sous la forme suivante

$$\Delta_2(E) = \begin{vmatrix} W_{11} - \varepsilon & W_{12} \\ W_{21} & W_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0, \tag{69.7}$$

où ε est un terme correctif à l'énergie du k-ième niveau:

$$\varepsilon = E - E^0_k. \tag{69.8}$$

En développant le déterminant (69.7) et en résolvant l'équation du second degré obtenue, on trouve deux racines

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{W_{11} + W_{22}}{2} \pm \sqrt{\frac{(W_{11} - W_{22})^2}{4} + |W_{12}|^2}. \tag{69.9}$$

On tire de (69.5)

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{W_{12}}{\varepsilon - W_{11}}. \tag{69.10}$$

En posant

$$W_{12} = |W_{12}| \cdot e^{2i\beta} \tag{69.11}$$

et en portant dans (69.10) la première racine (ε_1, signe +) il vient

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{|W_{12}|\, e^{2i\beta}}{\dfrac{W_{22} - W_{11}}{2} + \sqrt{\dfrac{(W_{11} - W_{22})^2}{4} + |W_{12}|^2}} = \operatorname{cotg} \theta \cdot e^{2i\beta}, \tag{69.12}$$

tandis qu'avec la deuxième racine (ε_2, signe —)

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{|W_{12}|\, e^{2i\beta}}{\frac{W_{22}-W_{11}}{2} - \sqrt{\frac{(W_{11}-W_{22})^2}{4} + |W_{12}|^2}} = -\operatorname{tg}\theta\cdot e^{2i\beta}. \quad (69.12')$$

Nous arrivons ainsi aux solutions suivantes (dans la représentation en « x »:

$$\left.\begin{aligned} E_{k1} &= E_k^0 + \frac{W_{11}+W_{22}}{2} + \sqrt{\frac{(W_{11}-W_{22})^2}{4} + |W_{12}|^2}, \\ \varphi_{k1} &= \cos\theta\cdot e^{i\beta}\,\psi_{k1}^0 + \sin\theta\cdot e^{-i\beta}\cdot\psi_{k2}^0 \end{aligned}\right\} \quad (69.13)$$

et

$$\left.\begin{aligned} E_{k2} &= E_k^0 + \frac{W_{11}+W_{22}}{2} - \sqrt{\frac{(W_{11}-W_{22})^2}{4} + |W_{12}|^2}, \\ \varphi_{k2} &= -\sin\theta\cdot e^{i\beta}\cdot\psi_{k1}^0 + \cos\theta\cdot e^{-i\beta}\cdot\psi_{k2}^0, \end{aligned}\right\} \quad (69.13')$$

avec

$$-\operatorname{tg}\theta = \frac{|W_{12}|}{\frac{W_{22}-W_{11}}{2} - \sqrt{\frac{(W_{11}-W_{22})^2}{4} + |W_{12}|^2}}, \quad (69.14)$$

$$e^{2i\beta} = \frac{W_{12}}{|W_{12}|}. \quad (69.15)$$

Un cas particulier fort important est celui où

$$W_{11} = W_{22}, \quad W_{12} = W_{21}. \quad (69.16)$$

Nous avons dans ce cas-là:

$$\left.\begin{aligned} E_{k1} &= E_k^0 + W_{11} + W_{12}, \\ \varphi_{k1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{k1}^0 + \psi_{k2}^0), \end{aligned}\right\} \quad (69.17)$$

$$\left.\begin{aligned} E_{k2} &= E_k^0 + W_{11} - W_{12}, \\ \varphi_{k2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{k1}^0 - \psi_{k2}^0). \end{aligned}\right\} \quad (69.17')$$

La transformation (69.3) correspond à une rotation. Nous arrivons à une analogie géométrique directe en supposant que $\beta = 0$ (ce qui impose que $W_{12} = W_{21}$). Les coefficients a sont alors réels. Les valeurs particulières de a que sont les coefficients c, sont également réelles. Au lieu de (69.4) nous pouvons écrire en posant $c_1 = \xi$ et $c_2 = \eta$:

$$\varphi = \xi\psi_1^0 + \eta\psi_2^0 \quad (69.18)$$

(nous conservons présent à l'esprit l'indice k). Si nous exigeons que

$$\xi^2 + \eta^2 = 1, \quad (69.19)$$

la valeur moyenne de l'énergie de perturbation $\hat{W}$ dans l'état défini par (69.18) sera égale à

$$\overline{W} = \int (\xi\psi_1^{0*} + \eta\psi_2^{0*})\, \hat{W}(\xi\psi_1^0 + \eta\psi_2^0)\, dx. \quad (69.20)$$

D'après (69.6) nous obtenons alors

$$\overline{W} = W_{11}\,\xi^2 + 2W_{12}\,\xi\eta + W_{22}\eta^2. \tag{69.21}$$

Cette équation peut être considérée comme celle d'une courbe du second degré tracée sur le plan (ξ, η). Il en résulte que la valeur moyenne de $\hat{W}$ est une forme quadratique des amplitudes (ξ, η) caractérisant l'état φ.

Remplaçons maintenant les coordonnées ξ, η par des nouvelles coordonnées ξ', η' qui se distinguent des premières par une rotation d'un angle θ

$$\xi = \cos\theta\cdot\xi' - \sin\theta\cdot\eta', \quad \eta = \sin\theta\cdot\xi' + \cos\theta\cdot\eta', \tag{69.22}$$

Portons ces nouvelles coordonnées dans (69.18), il vient

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= \xi'\varphi_1^0 + \eta'\varphi_2^0,\\ \varphi_1^0 &= \cos\theta\cdot\psi_1^0 + \sin\theta\cdot\psi_2^0,\\ \varphi_2^0 &= -\sin\theta\cdot\psi_1^0 + \cos\theta\cdot\psi_2^0. \end{aligned}\right\} \tag{69.23}$$

Par rapport aux fonctions φ_1^0 et φ_2^0 la matrice $\hat{W}$ doit être diagonale; on trouve effectivement

$$\left.\begin{aligned} W'_{11} &= \int \varphi_1^{0*}\,\hat{W}\varphi_1^0\,dx = \varepsilon_1,\\ W'_{22} &= \int \varphi_2^{0*}\,\hat{W}\psi_2^0\,dx = \varepsilon_2,\\ W'_{12} &= \int \varphi_1^{0*}\,\hat{W}\varphi_2^0\,dx = W'_{21} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{69.24}$$

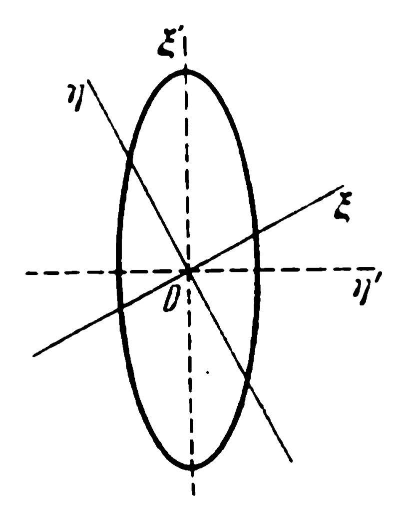


Fig. 52. Procédé géométrique de diagonalisation de matrices de deuxième ordre.

De ce fait la valeur moyenne de $\hat{W}$ dans l'état φ se présente maintenant comme suit

$$\overline{W} = \int \varphi^*\hat{W}\varphi\,dx = \varepsilon_1\,\xi'^2 + \varepsilon_2\,\eta'^2, \tag{69.25}$$

ce qui montre qu'avec les nouvelles coordonnées ξ', η' l'énergie moyenne est une courbe de second degré, rapportée aux axes principaux (fig. 52).

Nous voyons ainsi que le problème de la *diagonalisation de la matrice* $\hat{W}$ coïncide avec le problème géométrique de la *réduction à la forme canonique d'une courbe de second degré* (la rapporter aux axes principaux). Dans le cas général ξ et η sont des quantités complexes et la concordance cesse d'être complète, bien que l'analogie subsiste avec le problème géométrique à condition de considérer ξ et η toujours comme les coordonnées d'un point.

§ 70. Remarques concernant la levée de la dégénérescence

Nous venons de montrer que lorsqu'on fait agir sur un système naturellement dégénéré une perturbation, celle-ci lève la dégénérescence, c'est-à-dire que les niveaux qui étaient confondus se scindent. Quelles sont

les causes qui déterminent l'éclatement des niveaux? Pour donner une réponse à cette question nous commencerons par préciser les causes de la dégénérescence.

Nous avons vu que les niveaux d'énergie d'un électron soumis à l'action d'un champ de forces centrales sont dégénérés $(2l+1)$ fois (sans tenir compte de la dégénérescence de spin). Cette dégénérescence apparaît parce que l'énergie de l'électron placé dans un champ de forces centrales ne dépend pas de l'orientation du moment cinétique par rapport à celle du champ. En termes de mathématiques cela s'exprime par ce que le hamiltonien présente une symétrie de révolution; le hamiltonien

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(r) \quad \left(r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}\right) \tag{70.1}$$

reste donc inchangé lorsqu'on fait tourner le système de coordonnées, et que les coordonnées initiales x, y, z deviennent x', y', z'. En effet on a alors

$$x^2+y^2+z^2 = x'^2+y'^2+z'^2, \tag{70.2}$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial x'^2}+\frac{\partial^2}{\partial y'^2}+\frac{\partial^2}{\partial z'^2}. \tag{70.2'}$$

Cette dernière égalité se démontre le plus commodément en remarquant que

$$\nabla^2 = (\nabla)^2,$$

puisque ∇ est un opérateur vectoriel et que le carré d'un vecteur ne varie pas du fait d'une rotation. On écrira donc

$$\hat{H}^0(x, y, z) = \hat{H}^0(x', y', z'). \tag{70.3}$$

Si la perturbation appliquée ne présente pas une symétrie sphérique, l'énergie de l'électron deviendra fonction de l'orientation de son moment cinétique et les niveaux se scinderont en plusieurs. Simultanément l'égalité (70.3) cessera d'être valable pour le hamiltonien $\hat{H}$. Cet exemple montre que l'existence d'une dégénérescence est directement liée à la symétrie du champ, et la levée de la dégénérescence est liée à ce que cette symétrie est rompue.

Donnons un autre exemple encore. Considérons un oscillateur oscillant dans le plan x, y, dont les fréquences ω_0 le long de OX et le long de OY sont les mêmes. L'équation de Schrödinger de cet oscillateur s'écrit

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}\right)+\frac{\mu\omega_0^2}{2}(x^2+y^2)\Psi = E\Psi. \tag{70.4}$$

Le hamiltonien figurant dans cette équation reste invariable lors d'une rotation du système de coordonnées autour de l'axe OZ. Il possède donc une symétrie de révolution. D'après ce qu'il a été dit ci-dessus on doit s'attendre à une dégénérescence. Et elle existe effectivement. L'équation (70.4) se laisse résoudre immédiatement par une séparation de variables:

$$\left.\begin{aligned} \Psi(x, y) &= \psi_1(x)\,\psi_2(y), \\ E &= E_1 + E_2. \end{aligned}\right\} \tag{70.5}$$

En portant (70.5) dans (70.4) on obtient par le procédé usuel deux équations

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2\psi_1}{\partial x^2}+\frac{\mu\omega_0^2}{2}x^2\psi_1=E_1\psi_1, \tag{70.6}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}+\frac{\partial^2\psi_2}{\partial y^2}+\frac{\mu\omega_0^2}{2}y^2\psi_2=E_2\psi_2. \tag{70.6'}$$

Ces équations de l'oscillateur ont des fonctions propres et des valeurs propres connues:

$$\psi_1(x)=\psi_{n_1}(x),\quad E_1=\hbar\omega_0\left(n_1+\frac{1}{2}\right),\quad n_1=0,1,2,\ldots, \tag{70.7}$$

$$\psi_2(y)=\psi_{n_2}(y),\quad E_2=\hbar\omega_0\left(n_2+\frac{1}{2}\right),\quad n_2=0,1,2,\ldots \tag{70.7'}$$

On en tire

$$\Psi_{n_1n_2}(x,y)=\psi_{n_1}(x)\,\psi_{n_2}(y),\quad E_{n_1n_2}=\hbar\omega_0(n_1+n_2+1). \tag{70.8}$$

Introduisons le « nombre quantique principal »

$$n=n_1+n_2+1,\quad n_2=n-n_1-1. \tag{70.9}$$

On aura alors

$$\Psi_{nn_1}(x,y)=\psi_{n_1}(x)\,\psi_{n-n_1-1}(y),\quad E_n=\hbar\omega_0 n,\quad n=1,2,\ldots \tag{70.10}$$

A chaque niveau E_n correspondent n fonctions ($n_1=0$, $n_1=1,\ldots$, $n_1=n-1$), ce qui prouve qu'il y a bien dégénérescence.

Supposons maintenant que la perturbation W se traduit par un changement du coefficient d'élasticité pour les oscillations le long de OY. La fréquence des oscillations le long de cet axe s'en trouvera affectée et aura une nouvelle valeur ω_1. Le hamiltonien du système perturbé sera alors:

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)+\frac{\mu\omega_0^2x^2}{2}+\frac{\mu\omega_1^2y^2}{2},$$

$$W(y)=\frac{\mu}{2}(\omega_1^2-\omega_0^2)\,y^2,$$

W désigne ici la perturbation. Dans cet exemple la solution du problème concernant le système perturbé peut être précise. Il s'agit évidemment de remplacer dans (70.7′) ω_0 par ω_1. La solution est de la forme

$$\left.\begin{aligned}&\Psi_{n_1n_2}(x,y)=\psi_{n_1}(x)\,\psi_{n_2}(y),\\&E_{n_1n_2}=\hbar\omega_0n_1+\hbar\omega_1n_2+\frac{\hbar\omega_0}{2}+\frac{\hbar\omega_1}{2}\end{aligned}\right\} \tag{70.8'}$$

ou encore

$$\left.\begin{aligned}\Psi_{n,n_1}(x, y) &= \psi_{n_1}(x)\,\psi_{n-n_1-1}(y),\\ E_{n,n_1} &= \hbar\omega_0 n_1 + \hbar\omega_1(n - n_1 - 1) + \frac{\hbar\omega_0}{2} + \frac{\hbar\omega_1}{2}.\end{aligned}\right\}\qquad(70.10')$$

Ceci montre que les niveaux de même nombre n mais de n_1 différents correspondent à des énergies différentes. Un niveau quelconque E_n du système non perturbé éclatera en donnant les niveaux d'énergies $E_{n,0}$, $E_{n,1}, \ldots, E_{n,n-1}$ (au total n niveaux). La dégénérescence a donc été levée.

Résumons les conclusions que l'on peut tirer de ces exemples. Si le hamiltonien $\hat{H}^0(x, y, z)$ reste invariable vis-à-vis de certains changements de coordonnées ($x, y, z \rightarrow x', y', z'$), les valeurs propres E^0 sont dégénérées. Si la perturbation appliquée détruit l'invariance du hamiltonien, la dégénérescence sera levée, ne serait-ce que partiellement.

CHAPITRE XII

EXEMPLES SIMPLES D'APPLICATION DE LA THÉORIE DE PERTURBATION

§ 71. Oscillateur anharmonique

L'oscillateur harmonique représente une idéalisation des systèmes mécaniques réels. L'énergie potentielle que possèdent réellement les particules n'est jamais décrite par la fonction $\frac{\mu\omega_0^2}{2}x^2$, mais par une fonction $U(x)$ de forme beaucoup plus compliquée. L'expression théorique simple n'est valable que pour de petites élongations x. Pour préciser la forme de l'énergie potentielle $U(x)$ nous pouvons tenir compte en plus de $\frac{\mu\omega_0^2}{2}x^2$ de termes de puissances plus élevées dans le développement de $U(x)$ suivant les puissances des élongations x:

$$U(x) = \frac{\mu\omega_0^2}{2}x^2 + \lambda x^3 + \ldots \tag{71.1}$$

Etant donné que les termes supplémentaires restent petits nous avons affaire à un oscillateur harmonique, légèrement perturbé par les déviations à la courbe décrivant le comportement de l'oscillateur harmonique idéal. Nous appellerons cet oscillateur-là *oscillateur anharmonique*.

Calculons les niveaux quantiques de l'oscillateur anharmonique en supposant que les termes supplémentaire figurant dans (71.1) sont petits (λ petit). Nous allons résoudre ce problème par la méthode de perturbation en nous appuyant sur les solutions que nous avons déjà obtenues pour l'oscillateur harmonique. En qualité de perturbation W nous prenons les termes supplémentaires figurant dans l'expression de l'énergie potentielle [1])

$$W(x) = \lambda x^3 + \ldots \tag{71.2}$$

---

[1]) Nous pouvons admettre ici que le spectre énergétique du système perturbé reste discret, parce que le terme λx^3 est un terme de correction qui cesse d'être valable pour les grandes valeurs de x. On ne doit donc pas conclure de la forme de (71.2) que l'allure asymptotique de $U(x)$ s'est trouvée radicalement modifiée, comme cela était admis au § 67, où le terme supplémentaire λx^3 était tout formellement considéré comme valable pour les grandes valeurs de x.

Les niveaux quantiques du système non perturbé ($\lambda = 0$) sont les niveaux de l'oscillateur harmonique; désignons ses valeurs et fonctions propres par

$$E_n^0 = \hbar\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad \psi_n^0(x). \tag{71.3}$$

Dans le cas considéré ce système n'est pas dégénéré et à chaque niveau correspond un seul état ψ_n^0. Les éléments de matrice de l'énergie de perturbation W sont

$$W_{mn} = \int \psi_m^0 W \psi_n^0 dx = \lambda \int \psi_m^0 x^3 \psi_n^0 dx = \lambda (x^3)_{mn}, \tag{71.4}$$

où par $(x^3)_{mn}$ on a désigné les éléments de matrice de x^3.

Selon la formule (67.10) l'énergie du k-ième niveau du système perturbé est égale en deuxième approximation à:

$$E_k = E_k^0 + \lambda (x^3)_{kk} + \lambda^2 \sum_{n \neq k} \frac{(x^3)_{nk}(x^3)_{kn}}{E_k^0 - E_n^0}. \tag{71.5}$$

Ainsi il ne nous reste qu'à calculer la matrice $(x^3)_{mn}$. Nous pourrions fort bien effectuer ce calcul par la formule (71.4) en utilisant les fonctions ψ_n^0 (cf. (47.11)). Nous utiliserons cependant un procédé plus simple. Nous connaissons la matrice x_{mn} (cf. (48.8)). En appliquant la règle de multiplication des matrices nous pouvons déduire de la matrice x_{mn} la matrice $(x^3)_{mn}$. Nous obtenons alors

$$(x^3)_{kn} = \sum_l x_{kl}(x^2)_{ln} = \sum_l x_{kl} \sum_m x_{lm} x_{mn} = \sum_l \sum_m x_{kl} x_{lm} x_{mn}. \tag{71.6}$$

En y substituant les valeurs des éléments de matrice x_{kl}, x_{lm}, x_{mn} données par (48.8), il vient

$$\begin{aligned}(x^3)_{kn} = \left(\frac{\hbar}{\mu\omega_0}\right)^{3/2} \sum_l \sum_m \left(\sqrt{\frac{k}{2}}\,\delta_{k-1,l} + \sqrt{\frac{k+1}{2}}\,\delta_{k+1,l}\right) \times \\ \times \left(\sqrt{\frac{l}{2}}\,\delta_{l-1,m} + \sqrt{\frac{l+1}{2}}\,\delta_{l+1,m}\right) \times \\ \times \left(\sqrt{\frac{m}{2}}\,\delta_{m-1,n} + \sqrt{\frac{m+1}{2}}\,\delta_{m+1,n}\right).\end{aligned} \tag{71.7}$$

Etant donné qu'y figure δ, la série double en l et en m peut être sommée directement, ce qui nous donne

$$\begin{aligned}(x^3)_{kn} = \left(\frac{\hbar}{\mu\omega_0}\right)^{3/2} \left\{\sqrt{\frac{k(k-1)(k-2)}{8}}\,\delta_{k-3,n} + \sqrt{\frac{9}{8}k^3}\,\delta_{k-1,n} + \right. \\ \left. + \sqrt{\frac{9}{8}(k+1)^3}\,\delta_{k+1,n} + \sqrt{\frac{(k+1)(k+2)(k+3)}{8}}\,\delta_{k+3,n}\right\}.\end{aligned} \tag{71.8}$$

Il en résulte que $(x^3)_{kk} = 0$ et par conséquent en première approximation le terme de correction de E_k^0 est égal à zéro. En deuxième approximation la correction comportant une somme de termes en n se laisse tout aussi aisément calculer, puisque dans cette somme ne subsistent (selon (71.8)) que quatre termes: $n = k \pm 3$, $n = k \pm 1$. D'autre part $(x^3)_{kn} = (x^3)_{nk}$. Aussi si on porte (71.8) dans (71.5) en tenant encore compte de (71.3), on obtient

$$E_k = \hbar\omega_0\left(k + \frac{1}{2}\right) - \\ - \frac{\lambda^2}{\hbar\omega_0}\left(\frac{\hbar}{\mu\omega_0}\right)^3 \frac{15}{4}\left(k^2 + k + \frac{11}{30}\right), \quad k = 0, 1, 2, \ldots \tag{71.9}$$

C'est précisément l'expression approchée de l'énergie des niveaux quantiques de l'oscillateur, tenant compte du terme d'anharmonicité λx^3.

Il est facile d'établir la condition de validité de notre approximation. Pour les grandes valeurs du nombre quantique k, l'élément de matrice de l'énergie de perturbation $\lambda\,(x^3)_{kn}$ est selon (71.8) de l'ordre de grandeur de

$$W_{kn} \approx \lambda\left(\frac{\hbar}{\mu\omega_0}\right)^{3/2} k^{3/2}.$$

Les différences d'énergie des niveaux $E_k^0 - E_n^0 \approx \hbar\omega_0$. Par conséquent la condition de validité de la méthode de perturbation (67.13) se réduit à:

$$\lambda\left(\frac{\hbar}{\mu\omega_0}\right)^{3/2} \frac{k^{3/2}}{\hbar\omega_0} \ll 1. \tag{71.10}$$

Notre approximation ne vaut donc que pour des niveaux pas trop élevés, à savoir

$$k \ll \left(\frac{\hbar\,\omega_0}{\lambda}\right)^{2/2} \frac{\mu\omega_0}{\hbar}\,. \tag{71.10'}$$

En termes de la mécanique classique cette condition signifie que l'amplitude des oscillations ne doit pas être trop grande.

La formule (71.9) est utilisée pour le calcul des niveaux oscillatoires des molécules. Au § 54 lorsque nous avons considéré une molécule biatomique nous nous sommes arrêtés au deuxième terme du développement en série de l'énergie potentielle $U(x)$ suivant les puissances des écarts (x) par rapport à la position d'équilibre, et de ce fait nous n'avons obtenu pour la molécule que des oscillations harmoniques. Si nous avions tenu compte encore d'un terme du développement, ce que l'on est obligé de faire généralement, les niveaux oscillatoires de la molécule auraient été caractérisés non par la formule (71.3), mais par la formule (71.9).

§ 72. Eclatement des raies spectrales en présence d'un champ électrique extérieur

Il a été démontré par l'expérience que lorsque des atomes sont placés dans un champ électrique, leurs raies spectrales éclatent en donnant de nouvelles raies (effet dit de Stark). La fig. 53 illustre l'éclatement de raies spectrales H_β, H_γ, H_δ, H_ε, H_ζ de l'atome d'hydrogène (raies de la série de Balmer) [1]). L'expérience montre que l'action du champ élec-

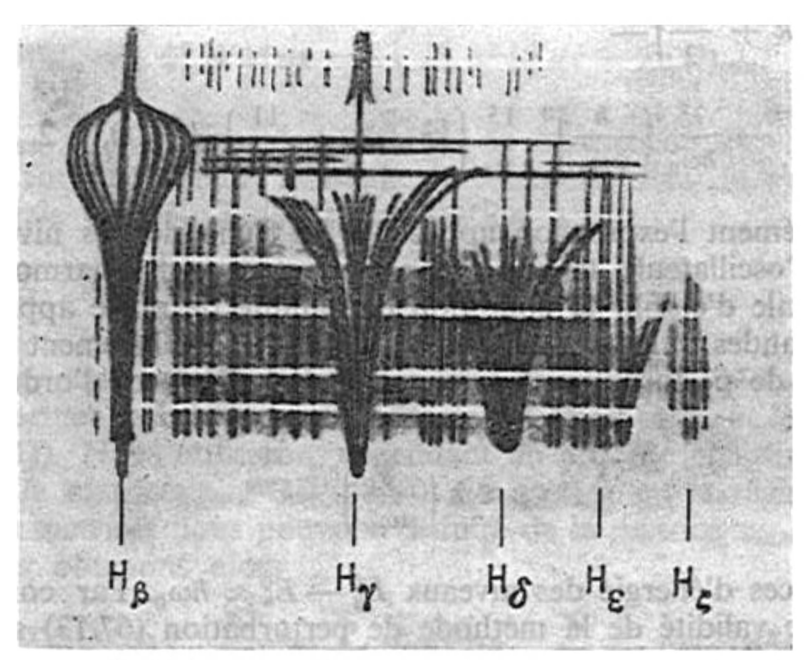


Fig. 53. Eclatement des raies spectrales de la série de Balmer en présence d'un champ électrique intense.

trique sur l'atome d'hydrogène est différente de celle qu'il exerce sur d'autres atomes. Pour l'hydrogène l'éclatement des raies spectrales est directement proportionnel à l'intensité $\mathcal{E}$ du champ électrique, tandis que pour tous les autres atomes il est proportionnel au carré de l'intensité ($\mathcal{E}^2$). Dans les champs forts ($\sim 10^5$ V/cm) apparaît un autre éclatement qui est proportionnel à des puissances plus élevées du champ $\mathcal{E}$. On a

[1]) Le champ augmente en allant de bas en haut, le maximum d'intensité est égal à $1{,}14 \cdot 10^6$ volts par centimètre; les lignes claires correspondent à des intensités constantes. On a relevé simultanément les raies de l'atome non perturbé (en l'absence de champ appliqué); elles correspondent aux raies centrales de chacune des figures d'éclatement et apparaissent comme pratiquement rectilignes sur la figure. Lorsqu'on compare les raies de Stark, voisines des raies non décalées, on constate que la raie située du côté rouge du spectre (à gauche) se trouve toujours à plus grande distance de la raie non décalée que la raie située du côté du violet (effet Stark quadratique). Cet effet est particulièrement net pour la raie H_β. On voit aussi que lorsque l'intensité du champ appliqué atteint une certaine valeur critique, toutes les raies disparaissent; cette disparition des raies se manifeste dans l'ordre H_ε, H_δ, H_γ, etc., autrement dit les composantes rouges disparaissent avant les violettes. Les causes de l'évanouissement des raies sont exposées au § 101.

observé en outre qu'à mesure que l'on fait croître l'intensité du champ l'épaisseur des raies spectrales augmente et finalement les raies s'évanouissent. Nous examinerons cet effet d'évanouissement des raies spectrales au § 101. Ici nous nous limiterons à l'étude de l'influence de champs d'une intensité inférieure à 10^5 V/cm.

Si nous comparons l'intensité du champ électrique existant au sein de l'atome

$$\mathcal{E}_0 = \frac{e}{a^2} \doteq 5{,}13 \cdot 10^9 \text{ V/cm}$$

(a — rayon de la première orbite de Bohr) à celle du champ extérieur ($\mathcal{E} < 10^5$ V/cm) on constate que l'action du champ extérieur peut être considérée dans de larges limites comme une perturbation. Nous en profiterons pour déterminer les niveaux quantiques et les fonctions d'onde de l'électron d'un atome soumis à l'action d'un champ électrique extérieur $\mathcal{E}$. Désignons par $U(r)$ l'énergie potentielle de l'électron optique périphérique. S'il existe un champ électrique extérieur homogène d'intensité $\mathcal{E}$, l'énergie potentielle de l'électron sera accrue de W. Il est facile de calculer cette énergie supplémentaire.

Soit OZ l'axe le long duquel est dirigé le champ électrique $\mathcal{E}$. L'énergie potentielle de l'électron dans ce champ est alors égale à:

$$W = e\mathcal{E}z = -D_z\mathcal{E}, \tag{72.1}$$

où $D_z = -ez$ est la composante du moment électrique le long de l'axe OZ[1]). L'énergie potentielle totale de l'électron est égale à:

$$U'(r) = U(r) + e\mathcal{E}z. \tag{72.2}$$

L'équation de Schrödinger pour les états stationnaires est de la forme

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi + [U(r) + e\mathcal{E}z]\psi = E\psi. \tag{72.3}$$

La perturbation W est du type considéré au § 67, en ce sens qu'un champ extérieur $\mathcal{E}$ aussi petit que l'on veut est susceptible de modifier le comportement asymptotique de l'énergie potentielle. Si $\mathcal{E} = 0$, $U' \to 0$ pour $z \to \pm\infty$, mais si $\mathcal{E} \neq 0$, $U' \to \pm\infty$ pour $z \to \pm\infty$. On ne peut donc mettre en œuvre la méthode de perturbation (pour de faibles valeurs de λ) que dans les limites précisées au § 67. Appliquant la méthode de perturbation nous déterminerons les valeurs quantifiées de l'énergie E_n pour lesquelles l'électron se trouve à proximité de l'atome pendant un temps suffisamment long (états « quasi-stationnaires »). En traitant W de ce point de vue comme une perturbation nous supposerons connu l'état de l'électron au sein de l'atome lorsqu'il n'y a pas de champ extérieur.

[1]) Nous posons la charge de l'électron égale à $-e$ et l'origine des coordonnées au centre de l'atome.

Considérons d'abord un atome hydrogénoïde. En l'absence de champ extérieur nous désignerons l'énergie des niveaux quantiques de l'atome par

$$E = E^0_{nl}, \quad 0 \leqslant l \leqslant n-1, \quad n = 1, 2, 3, \ldots, \tag{72.4}$$

et les fonctions d'onde correspondantes par

$$\psi^0_{nlm} = R_{nl}(r)\, P^m_l(\cos\theta) e^{im\varphi}, \quad -l \leqslant m \leqslant l. \tag{72.5}$$

Chacun des niveaux E^0_{nl} est dégénéré $(2l+1)$ fois du fait des possibilités existantes d'orientation du moment orbital M_z. Puisque nous considérons un niveau défini par n et l, nous pouvons omettre ces indices en ne maintenant que l'indice m. Aussi pour simplifier l'écriture nous désignerons les fonctions d'onde correspondant au niveau E^0_{nl} par

$$\psi^0_{-l}, \ \psi^0_{-l+1}, \ldots, \ \psi^0_m, \ldots, \ \psi^0_l. \tag{72.6}$$

La forme la plus générale de la fonction caractérisant l'état d'énergie E^0_{nl} sera

$$\varphi = \sum_{m=-l}^{+l} c_m \psi^0_m. \tag{72.7}$$

Calculons la valeur moyenne de la projection du moment électrique D_z dans l'état considéré. Nous avons

$$\bar{D}_z = \int \varphi^* D_z \varphi \, dv = \sum_m \sum_{m'} c^*_m c_{m'} \int \psi^{0*}_m D_z \psi^0_{m'} \, dv = \\ = \sum_m \sum_{m'} c^*_m c_{m'} (D_z)_{mm'}, \tag{72.8}$$

où

$$(D_z)_{mm'} = \int \psi^{0*}_m D_z \psi^0_{m'} \, dv \tag{72.9}$$

est l'élément de matrice du moment électrique D_z. Il s'ensuit de (72.1) que les éléments de matrice de l'énergie de perturbation sont égaux à

$$W_{mm'} = -(D_z)_{mm'} \mathcal{E}. \tag{72.10}$$

Calculons $(D_z)_{mm'}$. Si nous portons dans (72.9) les fonctions d'onde (72.5) et si nous remarquons que $z = r\cos\theta$, nous arrivons au résultat suivant

$$(D_z)_{mm'} = -e \int_0^\infty R^2_{nl} r^3 \, dr \int_0^\pi P^m_l P^{m'}_l \cos\theta \sin\theta \, d\theta \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} \, d\varphi. \tag{72.11}$$

Dans le cas où $m \neq m'$ cette intégrale est égale à zéro puisque $e^{i(m-m')\varphi}$ est une fonction périodique de φ. Si $m = m'$ la deuxième intégrale de (72.11), étant une fonction paire de $\cos\theta$, sera égale à zéro. Donc, $(D_z)_{mm'} = 0$. D'ailleurs quel que soit l'état correspondant à l'énergie E^0_{nl}, la valeur moyenne du moment électrique $\overline{D_z}$ (72.8) est nulle. D'après

(72.10) l'énergie de perturbation sera également nulle. Il en résulte que dans les atomes hydrogénoïdes il ne peut y avoir d'éclatements des niveaux qui soient proportionnels au champ électrique appliqué, puisque le moment électrique moyen y est nul. Il y aura bien entendu un éclatement des niveaux proportionnel à des puissances plus élevées du champ électrique. En effet les fonctions de l'électron soumis à l'action du champ appliqué seront différentes de ψ^0_{nlm} (notons que ψ^0_{nlm} est l'approximation d'ordre zéro). En première approximation nous pouvons poser

$$\psi_{nlm} = \psi^0_{nlm} + u_{nlm} + \ldots, \tag{72.12}$$

u_{nlm} étant un terme additionnel, directement proportionnel à $\mathcal{E}$.

Le calcul montre que dans cette approximation où l'on tient déjà compte de la déformation de l'atome, la valeur moyenne du moment électrique $\bar{D}_z$ n'est plus nulle, mais proportionnelle à l'intensité $\mathcal{E}$ du champ appliqué:

$$\bar{D}_z = \alpha\mathcal{E}. \tag{72.13}$$

L'apparition de ce moment électrique résulte de la polarisation de l'atome sous l'action du champ. L'énergie potentielle de ce moment dans le champ $\mathcal{E}$ est:

$$W = -\frac{\alpha}{2}\mathcal{E}^2. \tag{72.14}$$

Lorsqu'on fait croître le champ de 0 à $\mathcal{E}$ le travail de polarisation vaut

$$W = -\int\limits_0^{\mathcal{E}} \mathcal{E}d(D_z).$$

Le déplacement des niveaux quantiques qui en résulte sera, lui, proportionnel au carré de l'intensité du champ appliqué $\mathcal{E}^2$. Nous ne nous attarderons pas sur le calcul de la quantité α que l'on appelle la polarisabilité.

Une situation toute différente prévaut dans le cas de l'atome d'hydrogène où en plus de la dégénérescence déterminée par les différentes orientations du moment orbital, il existe une dégénérescence de type « l ». A chaque niveau E^0_n correspondent n^2 fonctions de la forme (72.5), se distinguant les unes des autres aussi bien par la valeur du nombre l ($l =$ $= 0, 1, \ldots, n-1$) que par celle du nombre m. Omettant le numéro du niveau n (que nous gardons en mémoire) nous pouvons exprimer les fonctions correspondant au niveau E^0_n sous la forme

$$\psi^0_{lm}, \quad l = 0, 1, 2, \ldots, n-1; \quad m = 0, \pm 1, \ldots, \pm l, \tag{72.15}$$

au total on aura n^2 fonctions de cette forme. L'état le plus général répondant au niveau E^0_n sera donc

$$\varphi = \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm}\psi^0_{lm}. \tag{72.16}$$

Dans l'état φ la valeur moyenne du moment électrique $\bar{D}_z$ ne sera plus nulle, étant donné que dans la superposition (72.16) figurent des fonctions se distinguant par la valeur du nombre l (voir le calcul exposé au paragraphe suivant). Par suite la valeur moyenne de l'énergie supplémentaire apparaissant dans un champ $\mathcal{E}$ pour l'état φ

$$\overline{W} = -\mathcal{E}\bar{D}_z \tag{72.17}$$

ne sera pas nulle dans le cas général et sera directement proportionnelle à $\mathcal{E}$. En conséquence le déplacement des niveaux d'énergie sera lui aussi proportionnel au champ, ce qui est confirmé par l'expérience. Nous voyons ainsi que la différence essentielle dans le comportement en présence d'un champ électrique de l'atome d'hydrogène d'une part, et des atomes hydrogénoïdes d'autre part, réside en ce que dans le premier cas tous les états de l'atome appartenant au niveau E_n^0 possèdent un moment électrique, tandis que dans l'autre cas, le groupe d'états des différents atomes hydrogénoïdes se rapportant au niveau E_{nl}^0, il n'y a pas normalement de moment électrique, celui-ci n'apparaissant que lorsque les atomes sont polarisés (donc déformés).

§ 73. Eclatement des raies spectrales de l'atome d'hydrogène en présence d'un champ électrique

Le lecteur peut trouver dans nombre d'ouvrages les développements nécessaires pour l'établissement des formules décrivant l'éclatement des niveaux de l'atome d'hydrogène sous l'action d'un champ électrique. Nous nous contenterons donc de donner un exemple suffisant pour bien saisir le fond du problème. Nous considérerons notamment l'éclatement du deuxième niveau quantique de l'atome d'hydrogène ($n = 2$); comme le premier niveau n'étant pas dégénéré n'éclate pas, nous prenons l'exemple le plus simple qui soit.

A ce niveau quantique correspondent quatre états caractérisés par les fonctions d'onde suivantes:

$$\left.\begin{aligned} \psi_{200} &= R_{20}(r)\,Y_{00} && \text{terme } s, \\ \psi_{210} &= R_{21}(r)\,Y_{10}, && \\ \psi_{211} &= R_{21}(r)\,Y_{11}, && \text{termes } p. \\ \psi_{21,-1} &= R_{21}(r)\,Y_{1,-1} && \end{aligned}\right\} \tag{73.1}$$

D'après (25.16) on a

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta, \quad Y_{1\pm1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\varphi}. \tag{73.2}$$

De (50.19) on tire les fonctions radiales R_{nl}:

$$\left.\begin{aligned} R_{20} &= \frac{1}{\sqrt{2a^3}} e^{-\frac{r}{2a}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right), \\ R_{21} &= \frac{1}{\sqrt{6a^3}} e^{-\frac{r}{2a}} \frac{r}{2a}, \end{aligned}\right\} \tag{73.3}$$

où a est le rayon de l'orbite de Bohr; $\frac{1}{\sqrt{2a^3}}$ et $\frac{1}{\sqrt{6a^3}}$ sont des facteurs de normation. En remarquant que $x = r \sin\theta \cos\varphi$, $y = r \sin\theta \sin\varphi$, $z = r \cos\theta$, nous pouvons mettre les fonctions (73.1) sous la forme

$$\left.\begin{aligned} \psi_{200} &= \psi_1^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{20} = f(r), \\ \psi_{210} &= \psi_2^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{21} \frac{z}{r} = F(r) z, \\ \psi_{211} &= \psi_3^0 = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{21} \frac{x+iy}{r} = F(r) \frac{x+iy}{\sqrt{2}}, \\ \psi_{21,-1} &= \psi_4^0 = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{21} \frac{x-iy}{r} = F(r) \frac{x-iy}{\sqrt{2}}. \end{aligned}\right\} \tag{73.4}$$

L'état le plus général répondant au niveau E_2^0 est

$$\varphi = \sum_{\alpha=1}^{4} c_\alpha \psi_\alpha^0. \tag{73.5}$$

Afin de calculer de façon approchée les niveaux quantiques et les fonctions d'onde en présence d'un champ électrique extérieur $\mathcal{E}$, nous devons, conformément à la méthode de perturbation, résoudre les équations (68.10), qui dans notre cas s'écrivent

$$[E_2^0 - E + W_{\beta\beta}] c_\beta + \sum_{\alpha \neq \beta}^{4} W_{\beta\alpha} c_\alpha = 0, \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3, 4, \tag{73.6}$$

$$W_{\beta\alpha} = \int \psi_\beta^{0*} e \mathcal{E} z \psi_\alpha^0 \, dv. \tag{73.7}$$

La représentation des fonctions sous la forme (73.4) montre qu'exception faite des intégrales

$$W_{12} = W_{21} = e \mathcal{E} \int f(r) F(r) z^2 \, dv, \tag{73.8}$$

toutes les autres figurant dans (73.7) sont nulles par suite du caractère impair de la fonction de z figurant sous le signe intégrale. L'intégrale

(73.8) est facile à calculer en coordonnées sphériques. D'après (73.3) et (73.4) nous avons

$$W_{12} = \frac{e\mathscr{E}\sqrt{3}}{4\pi}\,\frac{1}{\sqrt{12}}\,\frac{1}{a^3}\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi} e^{-\frac{r}{2a}}\left(1-\frac{r}{2a}\right)\frac{e^{-\frac{r}{2a}}}{r}\,\frac{r}{2a}\,z^2 r^2 \sin\theta \; dr\; d\theta\, d\varphi.$$

Nous avons également

$$\int_0^\pi\int_0^{2\pi} z^2 \sin\theta\, d\theta\, d\varphi = r^2\int_0^\pi\int_0^{2\pi} \cos^2\theta \sin\theta\, d\theta\, d\varphi = \frac{4\pi}{3}\, r^2.$$

En introduisant la variable $\xi = r/a$ on obtient finalement

$$W_{12} = W_{21} = \frac{e\mathscr{E}a}{12}\int_0^\infty e^{-\xi}\left(1-\frac{\xi}{2}\right)\xi^4\, d\xi = -3e\mathscr{E}a. \qquad (73.8')$$

Donnons maintenant sous forme explicite le système d'équations (73.6). D'après ce que nous savons sur les éléments de matrice $W_{\alpha\beta}$, nous pouvons écrire

$$\left.\begin{aligned} &(E_2^0 - E)\,c_1 + W_{12}c_2 = 0,\\ &(E_2^0 - E)\,c_2 + W_{21}c_1 = 0,\\ &(E_2^0 - E)c_3 = 0,\\ &(E_2^0 - E)c_4 = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (73.6')$$

Le déterminant $\Delta_2(E)$ de ce système doit être nul (cf. § 68):

$$\Delta_2(E) = \begin{Vmatrix} E_2^0 - E & W_{12} & 0 & 0\\ W_{21} & E_2^0 - E & 0 & 0\\ 0 & 0 & E_2^0 - E & 0\\ 0 & 0 & 0 & E_2^0 - E \end{Vmatrix} =$$

$$= (E_2^0 - E)^2\,[(E_2^0 - E)^2 - W_{12}^2] = 0. \qquad (73.9)$$

De là on trouve les racines E_1, E_2, E_3, E_4 qui représentent les énergies des niveaux perturbés:

$$E_1 = E_2^0 + W_{12}, \quad E_2 = E_2^0 - W_{12}, \quad E_3 = E_4 = E_2^0. \qquad (73.10)$$

Ainsi la dégénérescence n'est levée que partiellement, puisque le niveau initial ne se scinde qu'en trois niveaux distincts [1]). Le schéma illustrant l'éclatement résultant est représenté fig. 54.

---

[1]) En l'absence de champ extérieur nous avions un hamiltonien présentant une symétrie sphérique; lorsqu'on applique un champ il subsiste une symétrie de rotation autour de la direction du champ.

Donc à la place d'une seule raie spectrale caractérisant la transition $E_2^0 \rightarrow E_1^0$ (ces transitions sont indiquées sur la figure par des flèches), nous en obtenons trois correspondant aux transitions:

$$\begin{array}{ll} (a) & E_3, \ E_4 \longrightarrow E_1^0, \\ (b) & E_1 \longrightarrow E_1^0, \\ (c) & E_2 \longrightarrow E_1^0. \end{array}$$

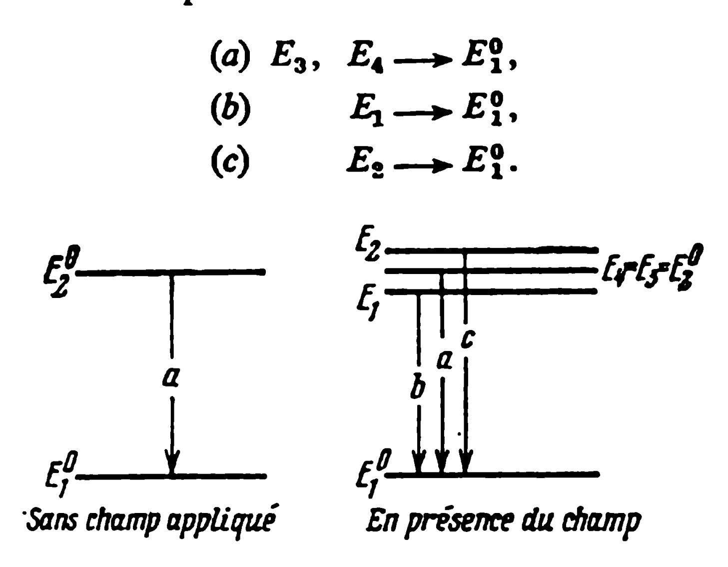


Fig. 54. Eclatement du niveau $n = 2$ de l'atome d'hydrogène sous l'action d'un champ électrique

C'est là l'effet d'éclatement des raies spectrales sous l'action d'un champ électrique appliqué (remarquons que pour raison de simplicité nous avons calculé l'éclatement de la première raie de la série ultraviolette de Lyman, tandis qu'en réalité Stark avait fait l'étude de l'éclatement des raies de la série de Balmer (région visible du spectre)).

Il s'ensuit de (73.10) et de (73.8') que la différence d'énergie ΔE entre les niveaux E_1 et E_2 vaut $6e\mathscr{E}a$, c'est-à-dire que $\Delta E \approx 3\cdot 10^{-8}\,\mathscr{E}$ eV, si $\mathscr{E}$ est donné en V/cm. L'éclatement est faible, même pour $\mathscr{E} = 10^4$ V/cm, $\Delta E = 3\cdot 10^{-4}$ eV, tandis que la différence $E_2^0 - E_1^0 \approx 10$ eV.

Calculons maintenant en première approximation les fonctions d'onde φ se rapportant aux niveaux E_1, E_2, E_3 et E_4. Il faut pour cela déterminer les amplitudes c_α des équations (73.6'). En substituant dans (73.6') $E = E_3 = E_4 = E_2^0$ on trouve que c_3 et c_4 sont différents de zéro, tandis que $c_1 = c_2 = 0$. Par suite pour les niveaux non déplacés l'état le plus général sera décrit par la fonction d'onde

$$\varphi = c_3\psi_3^0 + c_4\psi_4^0, \quad E = E_2^0; \tag{73.11}$$

c_3 et c_4 ayant des valeurs arbitraires (puisque la dégénérescence n'est pas levée). En substituant dans (73.6') $E = E_1 = E_2^0 + W_{12}$ on trouve que $c_3 = c_4 = 0$ et $c_1 = c_2$. De ce fait au niveau E_1 correspond la fonction d'onde

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1^0 + \psi_2^0), \quad E_1 = E_2^0 + W_{12}. \tag{73.12}$$

En procédant de même on trouve que pour $E = E_2$: $c_3 = c_4 = 0$ et $c_1 = -c_2$: la fonction d'onde est alors

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1^0 - \psi_2^0), \quad E_2 = E_2^0 - W_{12}. \tag{73.12'}$$

(Le facteur $1/\sqrt{2}$ apparaît pour raison de normation de φ_1 et φ_2 à l'unité.) Ainsi donc en présence du champ $\mathcal{E}$ les fonctions d'ondes des états stationnaires[1]) seront φ_1, φ_2 et $\varphi_3 = \psi_3^0$, $\varphi_4 = \psi_4^0$. Nous laisserons au lecteur le soin de s'assurer par lui-même que conformément à la théorie générale la matrice de perturbation dans sa nouvelle représentation

$$W'_{\alpha\beta} = e\,\mathcal{E}\int \varphi_\alpha^* z\, \varphi_\beta\, dv \tag{73.13}$$

sera bien une matrice diagonale

$$W' = \begin{vmatrix} 3\,ea\,\mathcal{E} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -3\,ea\,\mathcal{E} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \tag{73.14}$$

Il s'ensuit que le schéma de l'éclatement des niveaux que nous venons d'obtenir peut être encore interprété de la façon suivante: les niveaux E_3 et E_4 ne se déplacent pas parce que dans les états φ_3 et φ_4 le moment électrique est nul. Le déplacement des niveaux E_1 et E_2 est déterminé par ce que dans les états φ_1 et φ_2 le moment électrique vaut respectivement $3\,ae\,\mathcal{E}$ et $-3\,ae\,\mathcal{E}$, c'est-à-dire que dans le premier cas il est orienté à l'encontre du champ, et dans le second le long du champ.

§ 74. Eclatement des raies spectrales dans un champ magnétique faible

La théorie de l'éclatement des raies spectrales sous l'action d'un champ magnétique, que nous avons développée au § 62, est loin d'être exhaustive, puisqu'elle ne tenait pas compte de la structure en multiplet des raies spectrales. Nous allons introduire maintenant dans nos calculs la structure en multiplet.

Le hamiltonien $\hat{H}$ de l'électron appartenant à un atome soumis à l'action d'un champ magnétique est d'après (62.6):

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \frac{e\mathcal{H}}{2\mu c}(\hat{M}_z + h\sigma_z) = \hat{H}^0 + \frac{e\mathcal{H}}{2\mu c}(\hat{M}_z + 2\hat{s}_z) \tag{74.1}$$

---

[1]) Il serait plus correct de dire « presque stationnaires » (cf. §§ 99, 101).

(nous avons négligé les termes en $\mathcal{H}^2$, estimant qu'ils sont petits). $\hat{H}^0$ est le hamiltonien en l'absence de champ magnétique extérieur:

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 = U(r). \tag{74.2}$$

Pour tenir compte de la structure en multiplet du spectre nous devons compléter ce hamiltonien par des *termes exprimant l'énergie d'interaction du spin avec le mouvement orbital* (nous avons expliqué au § 65 que ce sont ces termes qui déterminent la structure du spectre). Nous rappellerons encore au lecteur une remarque du § 65, selon laquelle la correction qu'il faut apporter à la dépendance de la masse de l'électron avec sa vitesse (effet relativiste) est du même ordre de grandeur que l'énergie d'interaction spin-orbite. Désignons ces différents termes complémentaires à l'énergie de l'électron, qui déterminent l'apparition d'une structure en multiplet par:

$$\hat{W}^0 = \hat{W}^0\left(x, y, z, \hat{s}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}\right). \tag{74.3}$$

Nous n'avons pas besoin d'expliciter la forme de cet opérateur et nous nous contenterons d'indiquer les arguments dont il dépend. L'apparition dans l'expression de $\hat{W}^0$ d'opérateurs de l'impulsion de l'électron s'explique par le fait que le champ magnétique interne $\mathcal{H}_l$ créé par le mouvement orbital de l'électron dépend de sa vitesse et donc de son impulsion [1]). Il s'ensuit que le hamiltonien complet doit s'écrire

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{W}^0 + \hat{W}, \quad \hat{W} = \frac{e\mathcal{H}}{2\mu c}(\hat{M}_z + 2\hat{s}_z). \tag{74.4}$$

Nous allons distinguer deux cas: le premier est celui où le champ extérieur est suffisamment grand pour que l'énergie de l'électron dans ce champ W soit plus grande que l'énergie W^0 déterminant la structure en multiplet, et le second cas où l'énergie de l'électron dans le champ extérieur est plus petite que W_0 (champs magnétiques faibles).

Précisons ce que nous entendons par champ « fort » et par champ « faible ». Remarquons d'abord que l'énergie W^0 que nous négligeons est du même ordre de grandeur que la différence d'énergie entre les niveaux d'un doublet (cf. fig. 46). Désignons cette dernière quantité par

$$\Delta E_{jj'} = E^0_{nlj} - E^0_{nlj'}. \tag{74.5}$$

---

[1]) Selon la loi de Biot et Savart

$$\mathcal{H}_l = \frac{e}{c}[\mathbf{v}\mathbf{r}]\frac{1}{r^3},$$

où $\mathbf{v}$ est la vitesse de l'électron et $\mathbf{r}$ le rayon vecteur reliant l'électron au point d'observation du champ $\mathcal{H}_l$.

L'éclatement des raies qui se produit sous l'action d'un champ magnétique extérieur est selon (62.13) de l'ordre de grandeur de $\frac{e\hbar}{2\mu c}\mathcal{H}$. L'approximation adoptée au § 62 correspond donc à la condition

$$\frac{e\hbar}{2\mu c}\mathcal{H} \gg |\Delta E_{jj'}|. \tag{74.6}$$

Si, par exemple, $\Delta E_{jj'} = 5{,}3\cdot 10^{-15}$ erg (raies D_1 et D_2 de Na, cf. fig. 49), l'inégalité (74.6) conduit à $\mathcal{H} > 5\cdot 10^4$ œrsteds. Un champ que nous considérons comme faible se définit par contre par l'inégalité $W^0 \gg W$, c'est-à-dire par

$$\frac{e\hbar}{2\mu c}\mathcal{H} \ll |\Delta E_{jj'}|, \quad \mathcal{H} \ll \left|\frac{2\mu c}{e\hbar}\Delta E_{jj'}\right|. \tag{74.7}$$

Dans le premier cas (champs forts!) nous pouvons négliger W^0 devant W. Nous retombons alors sur le cas que nous avons étudié au § 62 (effet Zeeman ordinaire). Dans le cas de champs faibles, l'intervalle $\Delta E_{jj'}$ entre les niveaux du multiplet est beaucoup plus grand que $\frac{e\hbar}{2\mu c}\mathcal{H}$; ceci nous permet, dans l'approximation d'ordre zéro, de négliger l'énergie W de l'électron dans le champ extérieur devant W^0 et d'adopter pour le système non perturbé le hamiltonien

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{W}^0, \tag{74.8}$$

$\hat{W}$ étant alors la perturbation. Le schéma d'éclatement des niveaux et donc des raies spectrales, qui apparaît alors, est beaucoup plus compliqué que celui auquel nous sommes arrivés au § 62. L'effet lui-même est désigné sous le nom d'effet Zeeman complexe (ou anomal).

Avant de procéder à l'étude de ce type d'éclatement des niveaux remarquons que les niveaux quantiques E^0_{nlj} du système non perturbé (caractérisé par le hamiltonien (74.8)) sont dégénérés $2j + 1$ fois (nous l'avons expliqué au § 65), conformément au nombre d'orientations possibles du moment total **J**. En présence d'un champ magnétique extérieur un tel niveau doit éclater puisqu'aux diverses orientations de **J** correspondent des valeurs différentes de l'énergie du moment magnétique dans le champ appliqué $\mathcal{H}$. Pour déterminer cet éclatement nous devons calculer d'abord les valeurs propres de l'énergie de perturbation $\hat{W}$. Nous rappelons (cf. § 65) que, compte tenu du caractère multiplet, les états du système non perturbé sont définis par quatre nombres quantiques n, l, j, m_j. Aussi les éléments de matrice de l'énergie de perturbation $\hat{W}$ seront-ils de la forme $W_{nljm_j,\, n'l'j'm'_j}$. Si nous nous limitons à la première approximation, nous devons négliger (cf. § 68) les éléments de matrice de l'énergie de perturbation se rapportant à des niveaux différents du système non perturbé. Or comme ces niveaux-là sont indexés par les nombres n, l, j

dans l'approximation d'ordre zéro, on n'aura à prendre en ligne de compte que les éléments:

$$W_{m_j m'_j} = W_{nljm_j,\, nljm'_j}. \tag{74.9}$$

Cette approximation n'est valable que parce que le champ magnétique appliqué est faible. Comme les éléments de matrice $W_{m_j m'_j}$ sont de l'ordre de grandeur de $\frac{e\hbar}{2\mu c}\mathcal{H}$, nous pouvons écrire la condition (74.7) de la façon suivante:

$$\left|\frac{W_{nljm_j,\, nljm'_j}}{E_{nlj}-E_{nlj'}}\right| \ll 1, \tag{74.10}$$

et c'est précisément la condition d'applicabilité de la théorie de perturbation. Notons que nous avons pris en consideration une différence d'énergie correspondant à celle qui existe entre les niveaux d'une structure en multiplet (valeurs différentes de j et de j', mais mêmes valeurs de n et de l). Il va de soi que la condition (74.10) se trouve satisfaite pour différentes valeurs de n et de l, si elle l'est pour les mêmes valeurs de ces nombres.

Il s'ensuit de ces considérations que tout le problème se trouve ramené à la réduction de la matrice $W_{m_j m'_j}$ à une forme diagonale. Pour ce faire nous commençons par exprimer l'énergie de perturbation $\hat{W}$ en termes de la projection $\hat{J}_z$ du moment total $\hat{\mathbf{J}}$ sur l'axe OZ. Nous avons alors

$$\hat{W} = \frac{e\mathcal{H}}{2\mu c}(\hat{M}_z + 2\hat{s}_z) = O_L(\hat{J}_z + \hat{s}_z), \tag{74.11}$$

O_L est la fréquence de Larmor. Considérons maintenant le produit $\hat{s}_z\hat{J}^2$. Cette quantité peut être écrite sous la forme suivante:

$$\hat{s}_z\hat{J}^2 = \hat{s}_z(\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2) = \hat{J}_z(\hat{s}_x\hat{J}_x + \hat{s}_y\hat{J}_y + \hat{s}_z\hat{J}_z) + \\ + (\hat{s}_z\hat{J}_x - \hat{J}_z\hat{s}_x)\hat{J}_x + (\hat{s}_z\hat{J}_y - \hat{J}_z\hat{s}_y)\hat{J}_y,$$

ce que l'on peut écrire encore

$$\hat{s}_z\hat{J}^2 = \hat{J}_z(\hat{s}\hat{J}) + \hat{Q}, \tag{74.12}$$

$$\hat{Q} = (\hat{s}_z\hat{J}_x - \hat{J}_z\hat{s}_x)\hat{J}_x + (\hat{s}_z\hat{J}_y - \hat{J}_z\hat{s}_y)\hat{J}_y. \tag{74.13}$$

En appliquant le théorème sur l'addition des moments de rotation, nous pouvons, utilisant (64.9), mettre (74.12) sous la forme suivante

$$\hat{s}_z\hat{J}^2 = \hat{J}_z\frac{1}{2}(\hat{J}^2 - \hat{M}^2 + \hat{s}^2) + \hat{Q}. \tag{74.12'}$$

Si nous adoptons maintenant une représentation telle que $\hat{J}^2$ s'y présente sous forme d'une matrice diagonale, nous pourrons diviser les deux membres de (74.12') par $\hat{J}^2$ (une matrice diagonale se comporte en effet

comme une quantité ordinaire et non comme un opérateur). Aussi, en utilisant cette représentation nous tirons de (74.12′)

$$\hat{s}_z = \frac{\hat{J}_z}{2\,J^2}(\hat{J}^2 - \hat{M}^2 + \hat{s}^2) + \frac{\hat{Q}}{J^2}, \tag{74.13′}$$

ce qui nous permet de présenter l'énergie de perturbation $\hat{W}$ sous la forme suivante

$$\hat{W} = O_L \hat{J}_z\left(1 + \frac{\hat{J}^2 - \hat{M}^2 + \hat{s}^2}{2\,J^2}\right) + O_L\frac{\hat{Q}}{J^2}. \tag{74.14}$$

Les éléments de matrice de l'opérateur $\hat{Q}$ ne sont différents de zéro que lorsque $j \neq j'$.

En effet l'opérateur $\hat{Q}$ peut s'écrire

$$\hat{Q} = \gamma_x \hat{J}_y - \gamma_y \hat{J}_x, \tag{74.15}$$

avec

$$\gamma_x = \hat{J}_y \hat{s}_z - \hat{J}_z \hat{s}_y, \quad \gamma_y = \hat{J}_z \hat{s}_x - \hat{J}_x \hat{s}_z, \quad \gamma_z = \hat{J}_x \hat{s}_y - \hat{J}_y \hat{s}_x \tag{74.16}$$

(la notation des indices s'obtient par permutation cyclique). En appliquant la règle de transposition des composantes du moment (§ 64) il est facile de démontrer que

$$\hat{J}_x\gamma_x + \hat{J}_y\gamma_y + \hat{J}_z\gamma_z = 0, \tag{74.17}$$

$$\hat{J}_z\gamma_x - \gamma_x\hat{J}_z = i\hbar\,\gamma_y, \quad \hat{J}_z\gamma_y - \gamma_y\hat{J}_z = -i\hbar\,\gamma_x, \quad \hat{J}_z\gamma_z - \gamma_z\hat{J}_z = 0 \tag{74.18}$$

(à partir de ces dernières égalités on peut en déduire d'autres par permutation cyclique de x, y, z). Si maintenant on prend trois projections du moment orbital $\hat{M}_x, \hat{M}_y, \hat{M}_z$ et trois coordonnées x, y, z, il devient facile de s'assurer que sont valables des égalités algébriques telles que

$$\hat{M}_x x + \hat{M}_y y + \hat{M}_z z = 0, \tag{74.17′}$$

$$\hat{M}_z x - x\hat{M}_z = i\hbar y, \quad \hat{M}_z y - y\hat{M}_z = -i\hbar x, \quad \hat{M}_z z - z\hat{M}_z = 0. \tag{74.18′}$$

La comparaison de (74.17′) et (74.18′) avec (74.17) et (74.18) montre que la structure des matrices de $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$ par rapport à $\gamma_x, \gamma_y, \gamma_z$ est la même que celle des matrices de $\hat{M}_x, \hat{M}_y, \hat{M}_z$ par rapport aux matrices x, y, z. On démontrera au § 90, B que les seuls éléments de matrice x, y, z non nuls sont de la forme $x_{l,\,l\pm1}, y_{l,\,l\pm1}, z_{l,\,l\pm1}$ (l étant le nombre orbital). Les éléments diagonaux x_{ll}, y_{ll}, z_{ll} sont nuls. Or l est précisément le numéro d'ordre de la valeur propre de M_l^2. De ce fait les éléments diagonaux de la matrice x, y, z sont égaux à zéro dans la représentation où $\hat{M}^2$ est diagonal; en conséquence doivent également être nuls les éléments diagonaux $\gamma_x, \gamma_y, \gamma_z$ dans la représentation où $\hat{J}^2$ est diagonal, c'est-à-dire

$$(\gamma_x)_{jm_j,\,jm'_j} = 0, \quad (\gamma_y)_{jm_j,\,jm'_j} = 0, \quad (\gamma_z)_{jm_j,\,jm'_j} = 0. \tag{74.19}$$

Comme par ailleurs $\hat{J}_x$, $\hat{J}_y$, $\hat{J}_z$ sont commutatifs avec $\hat{J}^2$, leurs éléments de matrice différents de zéro sont de la forme

$$(J_x)_{jm_j, jm'_j}, \quad (J_y)_{jm_j, jm'_j}, \quad (J_z)_{jm_j, jm'_j}. \tag{74.20}$$

Il s'ensuit de (74.19) et (74.20) que les éléments de matrice de $\hat{Q}$ qui sont de la forme Q_{jm_j, jm'_j} sont eux aussi égaux à zéro (pour s'en rendre compte il suffit de former $\hat{Q}$ à partir de γ et de $\hat{J}$ en appliquant la règle de multiplication des matrices).

Tout ceci montre que l'opérateur $\hat{Q}$ n'introduit aucun terme additionnel dans notre matrice de perturbation, dont les éléments se rapportent à une seule et même valeur du moment total J. Cela signifie que tous les éléments de la matrice W_{m_j, m'_j} sont formés par la partie de $\hat{W}$ ne renfermant pas $\hat{Q}$, c'est-à-dire qu'ils le sont par l'opérateur

$$\hat{W}' = O_L \hat{J}_z \left(1 + \frac{\hat{J}^2 - \hat{M}^2 + \hat{s}^2}{2J^2}\right). \tag{74.21}$$

Comme $\hat{J}_z$, $\hat{M}^2$, $\hat{s}^2$, $\hat{J}^2$ sont commutatifs entre eux, leurs matrices peuvent être diagonalisées en même temps. Or ceci entraîne que la matrice de l'opérateur $\hat{W}'$ (dont les éléments sont $\hat{W}'_{m_j, m'_j}$) est elle aussi diagonalisée. Pour trouver ses éléments diagonaux, il suffit de remplacer $\hat{J}_z$, $\hat{M}^2$, $\hat{s}^2$ et $\hat{J}^2$ par les valeurs propres de ces opérateurs. En remarquant que

$$\left.\begin{aligned} J_z = \hbar m_j, \quad J^2 = \hbar^2 j(j+1), \quad M^2 &= \hbar^2 l(l+1), \\ s^2 &= \hbar^2 l_s(l_s+1), \end{aligned}\right\} \tag{74.22}$$

nous obtenons

$$W' = \hbar O_L m_j \left(1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + l_s(l_s+1)}{2j(j+1)}\right). \tag{74.23}$$

C'est cette dernière formule qui détermine l'*éclatement par un champ magnétique faible du niveau quantique, caractérisé par les nombres j et l*; comme il ne s'agit que d'un seul électron, $l_s = 1/2$. Si nous désignons maintenant par ΔE_{jlm_j} le terme additionnel W' à l'énergie E_{nlj} du niveau considéré, nous pouvons écrire (74.23) sous la forme

$$\Delta E_{jlm_j} = \hbar O_L m_j g, \tag{74.24}$$

dans cette formule g désigne le « facteur de Landé »

$$g = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + l_s(l_s+1)}{2j(j+1)}. \tag{74.25}$$

Puisque m_j parcourt toutes les valeurs comprises entre $-j$ et $+j$ on voit d'après (74.24) que chaque niveau E_{nlj} se scinde sous l'action d'un champ magnétique faible en $2j+1$ niveaux.

La fig. 55 représente le schéma d'éclatement des niveaux

$$^2S_{1/2}\left(j=\frac{1}{2},\ l=0\right),\quad ^2P_{1/2}\left(j=\frac{1}{2},\ l=1\right)\ \text{et}\ ^2P_{3/2}\left(j=\frac{3}{2},\ l=1\right).$$

Lorsque le champ appliqué $\mathcal{H}$ devient fort, l'allure de l'éclatement se simplifie et on retrouve le schéma que nous avons examiné (fig. 46).

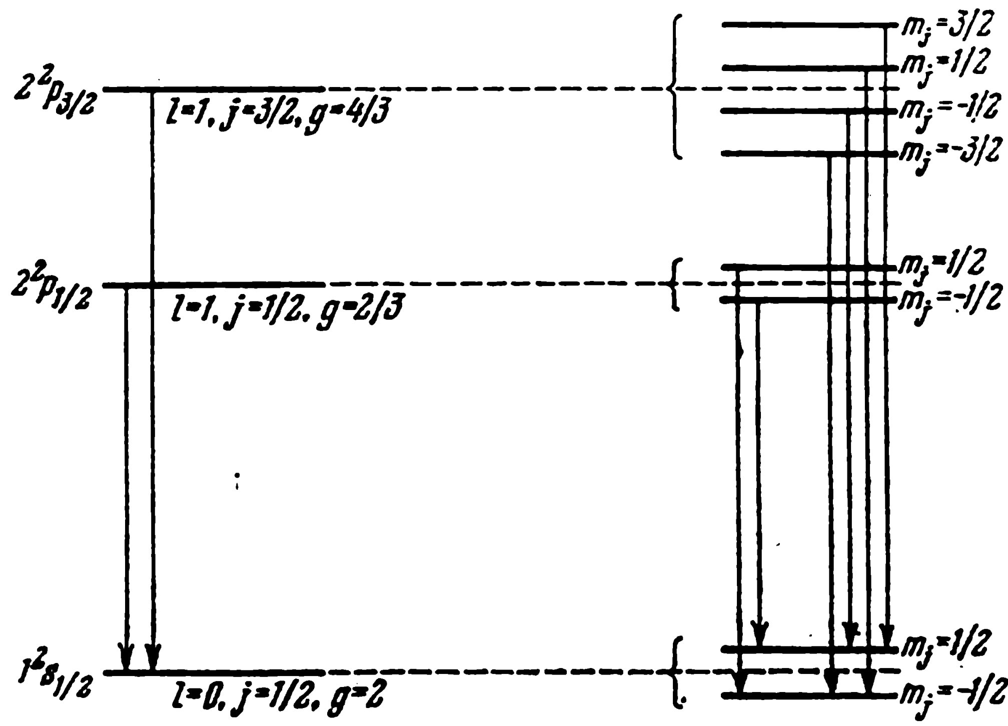


Fig. 55. Eclatement des niveaux $^2S_{1/2}$, $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$ sous l'action d'un champ magnétique faible

Cet effet de simplification du schéma d'éclatement des raies spectrales lorsqu'on fait croître le champ magnétique et que l'on passe du domaine des champs faibles à celui des champs forts est démontré par l'expérience.

§ 75. Modèle vectoriel donnant une interprétation simple de l'éclatement des niveaux dans un champ magnétique faible

A l'aide d'un modèle vectoriel on arrive à se faire une idée concrète de la formule (74.23) déterminant l'éclatement des niveaux dans les champs magnétiques faibles. En présence d'un champ magnétique le carré du moment angulaire total J^2 et sa projection J_z sur la direction du champ magnétique appliqué sont des intégrales de mouvement. Mais le vecteur moment total **J** ne l'est pas. Et c'est précisément le vecteur **J** qui effectue un mouvement de précession autour de la direction du champ magnétique (voir fig. 56).

Si le couplage entre le mouvement orbital et le spin est important, l'orientation relative du vecteur spin **s** et du vecteur moment orbital $\boldsymbol{M_l}$ reste invariable, ces deux vecteurs effectuant un mouvement de précession autour du vecteur moment total **J**. L'énergie additionnelle W se manifestant en présence d'un champ magnétique est égale à l'énergie des

dipôles magnétiques de moments $-\frac{e}{2\mu c}\mathbf{M}_l$ et $-\frac{e}{\mu c}\mathbf{s}$; dans un champ $\mathcal{H}$ cette énergie vaut

$$W = \frac{e}{2\mu c}\left(\mathbf{M}_l\mathcal{H}\right) + \frac{e}{\mu c}(\mathbf{s}\mathcal{H}) = + O_L(J_z + s_z). \qquad (75.1)$$

Nous devons trouver la valeur moyenne de W. J_z conserve une valeur constante, tandis que s_z est une quantité variable; donc pour calculer la valeur moyenne de $\overline{W}$ nous devons calculer la valeur moyenne de s_z, en tenant compte de ce que le vecteur s participe simultanément à deux mouvements de précession: autour du vecteur **J** et avec le vecteur **J** autour de la direction (OZ) du champ magnétique. Puisque

$$s_z = s\cos(\mathcal{H}, \mathbf{s}), \qquad (75.2)$$

nous devons calculer la valeur moyenne de $\cos(\mathcal{H}, \mathbf{s})$. La fig. 56 montre que

$$\overline{\cos(\mathcal{H}, \mathbf{s})} = \cos(\mathbf{s}, \mathbf{J})\cos(\mathbf{J}, \mathcal{H}), \qquad (75.3)$$

c'est-à-dire que

$$\bar{s}_z = s\cos(\mathbf{s}, \mathbf{J})\cos(\mathbf{J}, \mathcal{H}). \qquad (75.4)$$

Mais comme

$$\cos(\mathbf{J}, \mathcal{H}) = \frac{J_z}{J}, \qquad (75.5)$$

le triangle formé par **J**, **M** et **s** nous fournit

$$sJ\cos(\mathbf{s}, \mathbf{J}) = (\mathbf{sJ}) = = \frac{1}{2}(J^2 - M^2 + s^2). \qquad (75.6)$$

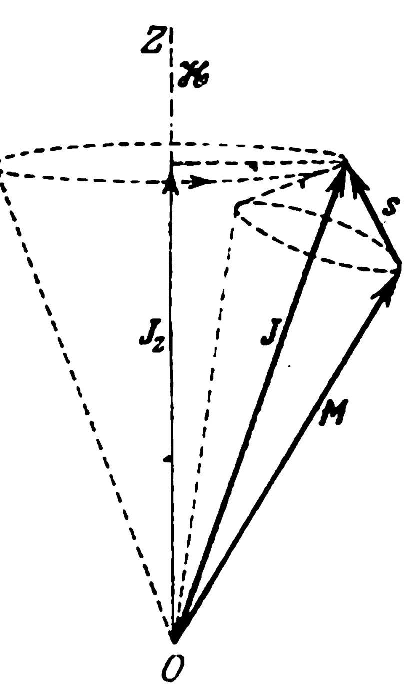


Fig. 56. Précession du moment total **J** autour de la direction du champ magnétique appliqué

On tire de ces différentes formules

$$\bar{s}_z = \frac{J_z}{2J^2}(J^2 - M^2 + s^2). \qquad (75.7)$$

En portant cette expression de $\bar{s}_z$ dans (75.1) on trouve $\overline{W}$:

$$\overline{W} = O_L(J_z + \bar{s}_z) = O_L J_z\left(1 + \frac{J^2 - M^2 + s^2}{2J^2}\right). \qquad (75.8)$$

Si on remplace dans cette formule J_z, J^2, M^2, s^2 par leurs valeurs quantiques (74.22), on retombe sur la formule quantique (74.23).

§ 76. Mise en œuvre de la méthode de perturbation pour un spectre continu

Considérons maintenant le cas où le système non perturbé présente un spectre d'énergie continu. Désignons par $\hat{H}^0$ le hamiltonien de ce système, et par ψ^0_E les fonctions propres correspondant au niveau d'énergie

E. L'équation de Schrödinger s'écrit alors

$$\hat{H}^0\psi_E^0 = E\psi_E^0. \tag{76.1}$$

Supposons que ce système soit soumis à l'action d'une perturbation W. Pour le système perturbé l'équation de Schrödinger s'écrit alors

$$(\hat{H}^0 + \hat{W})\,\psi = E\psi. \tag{76.2}$$

Si la perturbation est de telle nature qu'elle n'altère pas le caractère continu du spectre de l'opérateur $\hat{H}^0$, ce qui signifie que l'opérateur $\hat{H}$ présente lui aussi un spectre continu, tout l'effet de la perturbation consiste à modifier la forme des fonctions propres correspondant au niveau E. Le problème que doit résoudre la théorie de perturbation se ramène alors à calculer les fonctions ψ_E, qui sont peu différentes de ψ_E^0, si $\hat{W}$ est petit. Il est également possible que l'application de la perturbation $\hat{W}$ fasse apparaître des discontinuités dans le spectre continu. Dans ce dernier cas la théorie de perturbation doit permettre de calculer non seulement les nouvelles fonctions d'onde, mais de déterminer la position et la largeur des solutions de continuité qui apparaissent dans un spectre initialement continu.

Nous examinerons ces deux alternatives en considérant le cas simple d'une particule se déplaçant le long de l'axe OX. L'équation de Schrödinger est alors

$$-\frac{\hbar^2 d^2\psi^0}{2\mu dx^2} = E\psi^0 \tag{76.3}$$

dont les fonctions propres et les valeurs propres sont

$$\psi_E^0 = \frac{e^{i\frac{px}{\hbar}}}{\sqrt{2\pi\hbar}}, \quad E(p) = \frac{p^2}{2\mu}. \tag{76.4}$$

L'équation du système perturbé est

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\psi}{dx^2} + W(x)\,\psi = E'\psi, \tag{76.5}$$

où $W(x)$ est une énergie potentielle supplémentaire. On désigne E par E' dans le cas où le spectre du système perturbé est altéré. Sans aucune restriction nous pouvons poser

$$E' = E + \varepsilon, \tag{76.6}$$

$$\psi = \psi_p^0(x) + u(x). \tag{76.7}$$

Mais admettant que la méthode de perturbation peut être utilisée pour résoudre l'équation (76.5), nous poserons que $|\varepsilon| \ll E$, $|u(x)| \ll |\psi_p^0(x)|$ et nous négligerons les termes renfermant les produits εW, εu, uW, ceux-ci étant du deuxième ordre de petitesse. En portant (76.6) et (76.7) dans (76.5) et en tenant compte de (76.3) on obtient

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dx^2} - Eu = [\varepsilon - W(x)]\,\psi_p^0(x). \tag{76.8}$$

Mettons $u(x)$ sous forme d'une superposition d'états non perturbés

$$u(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} u(p)\psi_p^0(x)\,dp. \tag{76.9}$$

Portons (76.9) dans (76.8), puis multiplions (76.8) par $\psi_{p'}^{0*}(x)$ et intégrons par rapport à x l'expression obtenue. En remarquant que

$$\int \psi_p^{0*}\psi_{p'}^0\,dx = \delta(p'-p),$$

nous obtenons alors

$$\frac{p'^2}{2\mu}u(p') - Eu(p') = \varepsilon\delta(p'-p) - W_{p'p} \tag{76.10}$$

(c'est l'équation (76.8) dans la représentation en « p »). Dans (76.10) $W_{p'p}$ est l'élément de matrice dans la représentation en « p »:

$$W_{p'p} = \int \psi_{p'}^{0*}(x)\,W(x)\,\psi_p^0(x)\,dx = \frac{1}{2\pi\hbar}\int W(x)\,e^{\frac{i(p-p')x}{\hbar}}\,dx. \tag{76.11}$$

On tire de (76.10)

$$u(p') = \frac{\varepsilon\delta(p-p') - W_{p'p}}{E(p') - E(p)}. \tag{76.12}$$

Au point $p' = p$ le dénominateur de (76.12) devient égal à zéro. Si nous prenons $\varepsilon \neq 0$ nous obtenons $u(p') \approx \infty\cdot\delta(p'-p)$, et notre solution ne représente aucunement une approximation de ψ_p^0. On doit donc poser $\varepsilon = 0$, c'est-à-dire

$$u(p') = -\frac{W_{p'p}}{E(p')-E(p)} = -\frac{2\mu W_{p'p}}{(p'+p)(p'-p)}. \tag{76.13}$$

En portant cette expression de $u(p')$ dans (76.9) et (76.7) nous arrivons à:

$$\psi_p(x) = \psi_p^0(x) - \fint \frac{W_{p'p}\psi_{p'}^0(x)\,dp'}{E(p')-E(p)}. \tag{76.14}$$

L'intégrale doit être barrée pour marquer que lors de l'intégration on doit en exclure le point $p' = p$, puisqu'en ce point la formule (76.13) devient dénuée de sens. D'ailleurs la fonction $\psi_p^0(x)$ $(p' = p)$ est déjà éliminée du signe intégrale [1]).

---

[1]) Le sens exact du signe $\fint$ est défini par

$$\fint F(p,p')\,dp' = \lim_{\Delta\to 0}\left\{\int_{-\infty}^{p-\Delta} F(p,p')\,dp' + \int_{p+\Delta}^{\infty} F(p,p')\,dp'\right\}.$$

La limite ainsi définie est dénommée valeur principale de l'intégrale.

La condition indispensable à la validité de notre méthode de calcul est que le terme additionnel à (76.14) soit petit:

$$|\psi_p(x) - \psi_p^0(x)| \ll |\psi_p^0(x)|. \qquad (76.15)$$

Un examen de (76.13) montre qu'à proximité du point de résonance $p = p'$, $u(p')$ sera d'autant plus petit que p sera grand, c'est-à-dire que l'énergie E de la particule sera grande. En conséquence notre approximation est valable pour des particules de grandes énergies.

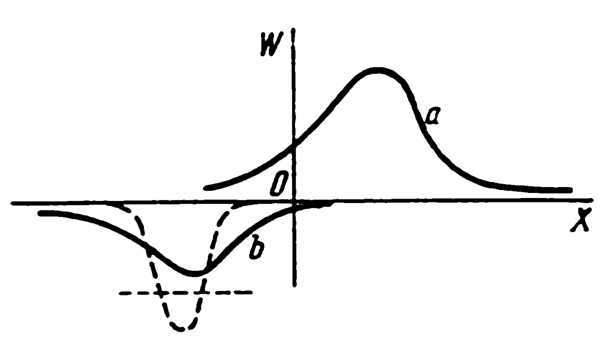


Fig. 57. Courbes de l'énergie de perturbation $W(x)$.

Nous avons admis dans nos calculs que l'élément de matrice $W_{p'p}$ était une quantité finie. Or cela ne peut avoir lieu que si $W(x)$ s'évanouit assez vite pour $|x| \to \infty$, ce qui veut dire que la perturbation doit être concentrée dans une région finie de l'espace (fig. 57). Il s'ensuit de nos calculs que dans ce cas-là le spectre énergétique restera continu [1]) si u reste petit.

Dans le cas où la perturbation $W(x)$ s'étale dans tout l'espace et que $W_{p'p}$ est par suite infini, on peut voir apparaître des discontinuités dans le spectre initialement continu.

A titre d'exemple considérons la perturbation

$$W(x) = \lambda \cos\left(\frac{2qx}{\hbar}\right) = \frac{\lambda}{2}\left(e^{i\frac{2qx}{\hbar}} + e^{-i\frac{2qx}{\hbar}}\right), \qquad (76.16)$$

où λ et q sont des paramètres. En calculant à l'aide de (76.11) les éléments de matrice $W'_{p'p}$ on obtient:

$$W_{p'p} = \frac{\lambda}{2}\{\delta(2q + p - p') + \delta(-2q + p - p')\}. \qquad (76.17)$$

En portant cette expression de $W_{p'p}$ dans (76.14) nous pouvons intégrer aussitôt vu la présence de fonctions δ:

$$\psi_p(x) = \psi_p^0(x) - \frac{2}{\lambda}\left(\frac{\psi^0_{p+2q}(x)}{E(p+2q) - E(p)} + \frac{\psi^0_{p-2q}(x)}{E(p-2q) - E(p)}\right). \qquad (76.18)$$

---

[1]) Si la perturbation est représentée par la courbe b de la fig. 57 et si le minimum est suffisamment profond, il peut se former des niveaux discrets (courbe en pointillé sur la figure). Notre calcul approché ne permet pas de révéler ces niveaux puisqu'il n'est valable que pour les grandes énergies E.

Pour de petites valeurs de λ cette approximation sera valable, exclusion faite des points où

$$E(p \pm 2q) = E(p), \quad p = \mp q, \tag{76.19}$$

puisqu'en ces points, quelle que soit la valeur de λ, l'appoint à ψ_p^0 devient infini.

Pour obtenir une solution approchée pour $p = \pm q$, nous profiterons de ce qu'au niveau $E(p)$ ne correspondent que deux fonctions ψ_p^0 et ψ_{-p}^0. La solution la plus générale correspondant au niveau $E(p)$ est

$$\varphi^0 = \alpha\psi_p^0 + \beta\psi_{-p}^0 \tag{76.19'}$$

où α et β sont des coefficients indéterminés. Si on substitue φ^0 à ψ_p^0 dans (76.7) et que l'on refasse tous les calculs, nous obtiendrons à la place de (76.8) l'équation suivante

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dx^2} - Eu = (\varepsilon - W)\,\varphi^0. \tag{76.8'}$$

En y portant u donné par (76.9), puis multipliant par $\psi_{p'}^0$ et intégrant le tout par rapport à x, on obtiendra au lieu de (76.10):

$$u(p')(E(p') - E(p)) = \varepsilon\,(\alpha\delta\,(p - p') + \beta\delta\,(p + p')) - \\ -(\alpha\,W_{p'p} + \beta\,W_{p',-p}). \tag{76.10'}$$

En substituant à $W_{p'p}$ et $W_{p',-p}$ l'expression (76.17) on arrive finalement à

$$u(p')(E(p') - E(p)) = \varepsilon[\alpha\delta\,(p - p') + \beta\delta\,(p + p')] - \\ -\frac{\lambda}{2}\,[\alpha\,\{\delta\,(2q + p - p') + \delta\,(-2q + p - p')\} + \\ + \beta\,\{\delta\,(2q - p - p') + \delta\,(-2q - p - p')\}]. \tag{76.10''}$$

Lorsque $p \neq \pm q$ on peut poser $\varepsilon = 0$ et soit $\alpha = 1$, $\beta = 0$, soit $\alpha = 0$, $\beta = 1$. Dans le premier cas on retombe sur la solution (76.18), et dans le second on obtient une solution ψ_{-p} peu différente de ψ_{-p}^0.

Lorsque $p = +q$ on tire de (76.10'')

$$u(p')\,[E(p') - E(q)] = \varepsilon\,[\alpha\delta\,(q - p') + \beta\delta\,(q + p')] - \\ -\frac{\lambda}{2}\,\{\alpha\,[\delta\,(3q - p') + \delta\,(-q - p')] + \\ + \beta\,[\delta\,(q - p') + \delta\,(-3q - p')]\}. \tag{76.10'''}$$

Pour $p' = q$, le premier membre est identiquement nul et le second membre doit lui aussi être nul. Tenant compte de ce qu'avec $\xi \neq 0$, $\delta(\xi) = 0$, on obtient

$$\delta(0)\left[\varepsilon\alpha - \frac{\lambda}{2}\,\beta\right] = 0 \tag{76.20}$$

et pour $p' = -q$

$$\delta(0)\left[\varepsilon\beta - \frac{\lambda}{2}\alpha\right] = 0. \qquad (76.20')$$

En éliminant $\delta(0)$ on arrive au système d'équations

$$\varepsilon\alpha - \frac{\lambda}{2}\beta = 0, \quad \varepsilon\beta - \frac{\lambda}{2}\alpha = 0 \qquad (76.21)$$

servant à la détermination de α et de β. On voit que pour $p = -q$ l'équation (76.10″) se ramène au système (76.21). Le système (76.21) est homogène, de sorte que, son déterminant étant nul, on trouve

$$\varepsilon = \pm\frac{\lambda}{2}, \qquad (76.22)$$

et les solutions correspondantes pour α et β sont

$$\alpha = \beta \text{ pour } \varepsilon = +\frac{\lambda}{2} \qquad (76.23)$$

et

$$\alpha = -\beta \text{ pour } \varepsilon = -\frac{\lambda}{2}. \qquad (76.23')$$

En définitive on obtient pour l'impulsion $p = \pm q$ les solutions suivantes

$$E = E(\pm q) + \frac{\lambda}{2}, \quad \psi_{\pm q}(x) = \alpha(\psi^0_{\pm q} + \psi^0_{\pm q}), \qquad (76.24)$$

$$E = E(\pm q) - \frac{\lambda}{2}, \quad \psi_{\pm q}(x) = \alpha(\psi^0_{\pm q} - \psi^0_{\pm q}). \qquad (76.24')$$

Or cela signifie qu'au point $p = \pm q$ l'*énergie subit une discontinuité*. Pour les valeurs de l'impulsion fort différentes de $p = \pm q$, on a déjà montré que $\varepsilon = 0$ et de ce fait $E = E(p)$. La fig. 58 représente la variation de E avec p: pour le système non perturbé la courbe en pointillé, et la courbe en trait plein pour le système perturbé. Aux points $p = \pm q$ on observe une solution de continuité d'une étendue égale à λ. Les autres discontinuités aux points $p = \pm 2q$ qui sont indiquées sur la figure apparaissent dans les calculs de deuxième approximation (d'une manière générale les discontinuités apparaissent aux points $p = \pm nq$, avec $n = 1, 2, 3, \ldots$). On arrive ainsi à un spectre semblable à celui que nous avons considéré au § 55, c'est-à-dire un spectre comportant plusieurs b a n d e s d' é n e r g i e p e r m i s e s'étendant de $E = 0$ jusqu'à $E = E(q) - \frac{\lambda}{2}$, puis de $E = E(q) + \frac{\lambda}{2}$ jusqu'à la discontinuité suivante et ainsi de suite, et des b a n d e s d'é n e r g i e i n t e r d i t e s'étendant de $E = E(q) - \frac{\lambda}{2}$

jusqu'à $E = E(q) + \frac{\lambda}{2}$ et ainsi de suite. Ces bandes d'énergie interdite sont repérées par un hachurage le long de l'axe des ordonnées. Lorsque l'intensité du champ perturbateur devient petite $\lambda \to 0$ et la largeur des discontinuités devient très petite. En conséquence le spectre d'énergie d'une particule qui se meut dans un champ périodique d'amplitude faible est pour ainsi dire le spectre inversé du spectre discret caractéristique des atomes, par exemple. Dans un spectre discret ne sont « permises » que certaines valeurs de l'énergie E_1, E_2, ..., toutes les autres étant des valeurs « interdites ». Dans le cas considéré des régions tout entières dans l'échelle des énergies sont permises, et celles-ci sont séparées les unes des autres par des bandes étroites d'énergies interdites.

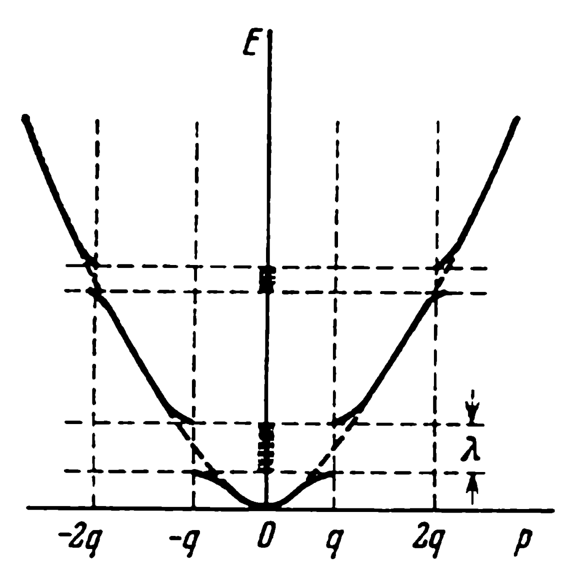


Fig. 58. Apparition de discontinuité (bandes interdites) dans un spectre continu lorsqu'on applique une perturbation périodique.

On a représenté sur la fig. 58 en plus des discontinuités apparaissant dans le spectre continu de E, la variation progressive de E avec p à proximité des points de discontinuité. L'allure de ces variations $E(p)$ aurait pu être déduite de nos calculs si nous avions tenu compte de ce que la solution (76.18) cesse d'être valable non seulement aux points $p = \pm q$, mais encore en tous les points où

$$|E(p \pm 2q) - E(p)| \approx \lambda, \tag{76.25}$$

puisque dans toute cette gamme de valeurs de p, l'appoint à E, bien que n'étant pas infini, est suffisamment important. On aurrait dû étudier le comportement de notre solution à proximité des points $p = \pm q$, mais nous omettons cette partie du calcul.

Ce qui importe, c'est que l'existence des discontinuités dont il est question se répercute sur la forme de la fonction $E(p)$ au voisinage de ces discontinuités, ce qui entraîne une variation du nombre d'états ψ_p contenus dans un intervalle dE (nous pouvons admettre que ψ_p est proportionnel à dp). Dans le cas du système non perturbé $\frac{dp}{dE} = \frac{\mu}{p}$ tandis que dans celui du système perturbé aux points de discontinuité $\frac{dp}{dE} = \infty$; on arrive à cette conclusion sans avoir à faire un calcul spécial. Nous

avons montré au § 55 sous une forme générale que la vitesse de groupe d'une particule se déplaçant dans un champ périodique

$$v = \frac{1}{\hbar}\frac{dE}{dk} = \frac{dE}{dp}$$

est égale à zéro sur les bords des bandes d'énergie. Dans notre exemple la vitesse de groupe est nulle parce que sur les bords des bandes nous avons non pas des ondes progressives $\left(e^{i\frac{px}{\hbar}}\right)$ mais des ondes stationnaires définies par (76.24) et (76.24′).

CHAPITRE XIII

THÉORIE DES COLLISIONS

§ 77. Position du problème dans la théorie de collision de microparticules

La théorie de collision des microparticules constitue actuellement un domaine important de la mécanique atomique. Dans notre cours nous n'avons pas la possibilité de traiter, de manière détaillée, cette théorie et nous nous contenterons de préciser comment se pose le problème que traite cette théorie et d'exposer les procédés d'étude les plus simples que l'on y utilise.

Considérons une particule A, que nous admettrons pour fixer les idées être un atome, et un flux de particules B tombant sur la particule A; pour fixer les idées nous poserons que les particules B sont des électrons. Le flux de particules B est dirigé suivant l'axe OZ (fig. 59). Les électrons B entrant en collision avec l'atome A peuvent subir deux sortes de variations de leur état. Premièrement, leur direction de propagation peut s'en trouver modifiée, et deuxièmement ils peuvent céder une partie ε de leur énergie

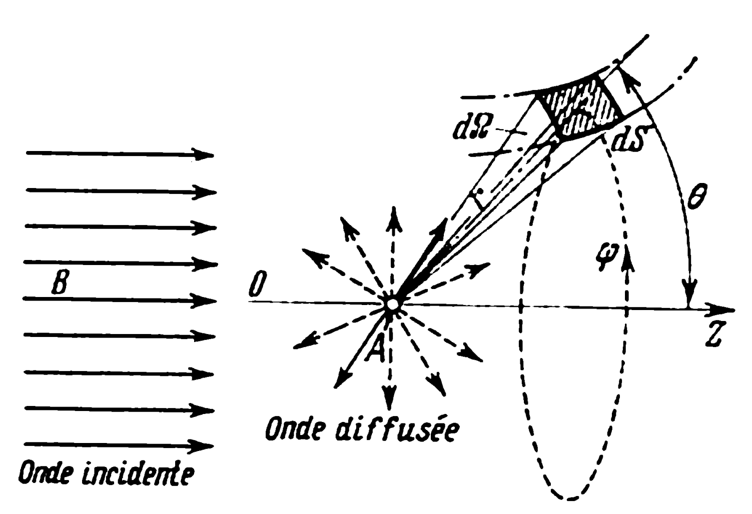


Fig. 59. Collision de particules selon la mécanique quantique.
A atome provoquant la diffusion, B faisceau incident de particules

E à l'atome. On dira dans ce cas que la collision est non élastique ou encore qu'il se produit une diffusion non élastique. Dans le cas où $\varepsilon = 0$ la collision est dite élastique (diffusion élastique). Dans les études expérimentales on cherche à déterminer le nombre d'électrons (de particules

B) passant par seconde à travers une aire dS perpendiculaire à un rayon passant par le centre de la particule diffusante A. Désignons par dN_ε le flux de particules passant à travers dS et ayant une énergie $E - \varepsilon$. Ce flux dN_ε est proportionnel à l'aire dS (puisque celle-ci est petite) et inversement proportionnel au carré de la distance r séparant dS de l'atome. En outre dN_ε doit être proportionnel au flux de particules N dans le faisceau incident. On écrira donc

$$dN_\varepsilon = N\sigma(\varepsilon, \theta, \varphi)\frac{dS}{r^2}, \tag{77.1}$$

où N est le nombre de particules du faisceau incident passant par seconde à travers une aire de 1 cm², et $\sigma(\varepsilon, \theta, \varphi)$ un facteur de proportionnalité entre dN_ε et N. La quantité $\frac{dS}{r^2}$ est l'angle solide $d\Omega$ sous lequel on voit la surface dS à partir du centre de diffusion A. Le rapport $\frac{dN_\varepsilon}{N}$ définit la probabilité de diffusion des particules dans l'angle solide $d\Omega$ avec une perte d'énergie ε. Ce rapport vaut

$$\frac{dN_\varepsilon}{N} = \sigma(\varepsilon, \theta, \varphi)\, d\Omega. \tag{77.2}$$

Il s'ensuit de (77.1) que σ a les dimensions d'une aire (comme $[dN_\varepsilon] = \frac{1}{T}$, $[N] = \frac{1}{TL^2}$, $[\sigma] = L^2$); on l'appelle *section efficace différentielle* de l'atome A pour une diffusion non élastique à l'intérieur de l'angle solide $d\Omega$ s'accompagnant d'une perte d'énergie ε.

La quantité

$$\sigma_\varepsilon = \frac{N_\varepsilon}{N} = \int \sigma(\varepsilon, \theta, \varphi)\, d\Omega, \tag{77.3}$$

où l'intégrale est étendue à tout l'angle solide 4π, définit la *section efficace totale* pour une collision non élastique s'accompagnant d'une perte d'énergie ε. ($N_\varepsilon = \sigma_\varepsilon N$ est le nombre de particules (rapporté à 1 seconde) qui lors de la collision ont perdu une énergie ε, le flux initial comportant N particules par seconde et par cm².

Si l'énergie perdue ε peut assumer n'importe quelles valeurs (variation continue), les pertes d'énergie comprises entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$ s'exprimeront non par (77.2) mais par

$$\frac{dN_\varepsilon}{N} = \sigma(\varepsilon, \theta, \varphi)\, d\varepsilon\, d\Omega. \tag{77.2'}$$

Dans ce dernier cas la quantité $\sigma(\varepsilon, \theta, \varphi)\, d\varepsilon$ aura le sens d'une section efficace différentielle de diffusion non élastique dans l'angle $d\Omega$ avec une perte d'énergie comprise entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$, et sera appelée section diffé-

rentielle de diffusion non élastique raportée à l'intervalle $d\Omega$ d'angle solide et à un intervalle d'énergie $d\varepsilon$. On la désigne généralement par l'expression « section par unité d'angle solide et par unité d'énergie ».

Notons qu'en plus de ε, θ, φ, la section efficace peut aussi être fonction d'autres paramètres caractérisant la collision, du spin des particules, par exemple.

La section efficace différentielle permet de donner dans tous les cas une caractéristique statistique du processus de collision.

Aussi tout le problème de la théorie de collision se ramène-t-il au calcul de la section $\sigma(\varepsilon, \theta, \varphi)$.

Nous verrons dans ce qui suit que cette quantité est à son tour déterminée par l'amplitude des ondes diffusées.

Laissant de côté pour le moment les méthodes de calcul de cette quantité utilisées en mécanique quantique, nous commencerons par préciser dans quels cas on doit mettre en œuvre, pour le calcul des collisions, la mécanique quantique et dans quels autres la mécanique classique.

Examinons d'abord comment se déroule une collision selon les lois de la mécanique classique. On a représenté sur la fig. 60 un atome A de centre O. Tout autour on a tracé une sphère de rayon a, à l'extérieur de laquelle les forces d'interaction de l'atome A et de la particule incidente B sont petites. Nous appellerons cette sphère *sphère d'interaction*[1]. Une particule B qui se déplaçait initialement le long de BZ, pénétrant à l'intérieur de cette sphère, y subit une déviation, telle que représentée fig. 60 (cas d'une répulsion mutuelle de A et de B). Abaissons du centre de l'atome une droite perpendiculaire à la direction initiale de propagation BZ de la particule; soit ρ la longueur de cette droite; on la désigne sous le nom de *paramètre d'impact* (ou encore *distance de visée*). Une particule ayant un paramètre d'impact donné sera déviée d'un angle θ bien déterminé, de sorte que $\rho = \rho(\theta)$ et $\theta = \theta(\rho)$. Les particules dont les paramètres d'impact sont compris entre ρ et $\rho + d\rho$ seront déviées d'un angle compris entre θ et $\theta + d\theta$ (nous ne prenons pas en ligne de compte l'angle φ, postulant que le champ de l'atome A présente une symétrie sphérique). Si on considère un flux de particules primaires passant à travers une aire de 1 cm², celles qui seront déviées d'un angle compris entre θ et $\theta + d\theta$ passeront à travers un anneau délimité par les cercles de rayons ρ et $\rho + d\rho$. L'aire de cette surface annulaire est $2\pi\rho\, d\rho$ (fig. 60).

Par conséquent, seront déviées d'un angle compris entre θ et $\theta + d\varepsilon$ toutes les particules du faisceau initial qui passent à travers une surface d'aire $2\pi\rho\, d\rho$ (fig. 60). La quantité $2\pi\rho\, d\rho$ est donc la section efficace déterminant une déviation d'un angle compris entre θ et $\theta + d\theta$.

En exprimant $d\rho$ en fonction de $d\theta$ nous obtenons la section efficace différentielle

$$\sigma(\theta) = \rho \frac{d\rho}{d\theta}. \tag{77.4}$$

Cette formule classique de $\sigma(\theta)$ n'est pas toujours utilisable pour le calcul des collisions entre microparticules. En effet l'erreur que l'on commet en déterminant le paramètre d'impact $\Delta\rho$ doit être inférieure à la valeur du paramètre ρ lui-même. D'autre part lorsqu'on détermine à $\Delta\rho$ près, on introduit une incertitude sur la

[1]) Il n'est pas toujours possible de définir cette sphère. Dans le cas de la loi de Coulomb $U = \mathrm{const}/r$, par exemple, il ne peut être question d'une sphère d'interaction. On ne peut la définir que dans les cas où les forces décroissent rapidement.

valeur de l'impulsion perpendiculaire à la trajectoire initiale des particules $\Delta p_1 \sim \frac{\hbar}{\Delta \rho}$, ce qui entraîne une indétermination sur la valeur de l'angle de déviation $\Delta\theta = \frac{\Delta p_1}{p} = \frac{\hbar}{\Delta \rho\, p}$ (p est l'impulsion initiale de la particule). En tenant compte que $\theta > \Delta\theta$ et $\rho > \Delta\rho$, on a :

$$\theta > \frac{\lambda\!\!\!^{-}}{\rho}, \quad \lambda\!\!\!^{-} = \frac{\lambda}{2\pi}. \tag{77.5}$$

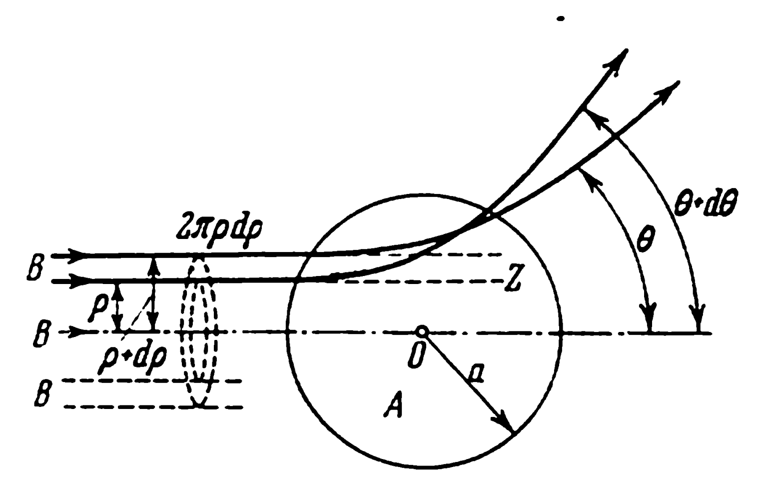


Fig. 60. Collision d'une particule *B* avec un atome *A* selon la mécanique classique (cas d'une répulsion mutuelle).

Ceci montre que la mise en œuvre de la mécanique classique est dépourvue de sens lorsqu'il s'agit de petites déviations. D'autre part pour l'étude de déviations satisfaisant à la condition (77.5) il faut que soit satisfaite la condition de validité générale de la mécanique classique selon laquelle la variation de potentiel $U(r)$ doit être petite sur l'étendue d'une longueur d'onde λ, c'est-à-dire:

$$\frac{1}{U(r)} \frac{dU(r)}{dr} \lambda \ll 1. \tag{77.6}$$

Posons que le potentiel de la particule *A* varie notablement sur une distance égale à a, ce qui signifie que a définit l'ordre de grandeur de la région où s'exerce le potentiel, c'est-à-dire le rayon de la sphère d'interaction de la particule *A*. On peut alors remplacer la condition (77.6) par une condition moins stricte (cf. § 36):

$$\lambda \ll a. \tag{77.7}$$

La longueur d'onde λ des électrons ayant une énergie de plusieurs électrons-volts est de l'ordre de 10^{-8} cm; l'étendue de la région a où le potentiel de l'atome varie notablement est du même ordre de grandeur. De ce fait la condition (77.7) n'est pas respectée lors de la collision des électrons avec l'atome, et on doit donc mettre en œuvre la mécanique quantique. Lorsque la collision avec un atome de particules α ($\lambda \sim 10^{-13}$ cm) la condition (77.7) se trouve satisfaite et on peut utiliser la mécanique classique. Cependant lorsqu'il s'agit de collisions de particules α (des nucléons et des particules lourdes en général) avec un noyau atomique dont le rayon d'interaction $a \sim 10^{-13}$ cm, on retombe sur $\lambda \sim a$ et le problème ne peut être traité que par la mécanique quantique.

C'est une abstraction évidente et qui n'est pas toujours valable que de considérer les collisions avec un seul atome au lieu de l'ensemble d'atomes constituant un gaz, un liquide ou enfin un corps solide. Quand nous considérons un seul atome nous admettons qu'avant collision avec cet atome, la particule incidente se déplaçait librement. C'est là le moment principal de la position du problème de collision de deux particules. Afin d'estimer dans quels cas le problème peut être posé ainsi, il faut évaluer le parcours moyen (libre parcours) que peut effectuer une particule sans subir de collisions au sein d'un ensemble d'atomes constituant le corps considéré.

Pour fixer les idées nous considérerons que les collisions sont élastiques. Introduisons le critère de ce qu'une particule B n'est pas entrée en interaction avec l'atome A (qu'elle est en mouvement libre). En qualité de critère nous prendrons un certain angle de déviation θ_0. Si l'angle de déviation θ d'une particule est plus petit que θ_0 nous considérerons que la particule n'a pas subi de déviation et qu'elle se déplace librement. Si par contre $\theta > \theta_0$ nous dirons que l'interaction s'était manifestée. La valeur efficace σ_0 pour laquelle l'angle de déviation est plus grand que θ_0 vaut

$$\sigma_0 = \int_{\Omega_0} \sigma(\varepsilon, \theta, \varphi)\, d\Omega. \tag{77.8}$$

Le signe Ω_0 indique que l'intégration ne concerne pas les petites déviations ($\theta < \theta_0$). Considérons un flux N de particules B passant à travers une aire de 1 cm². Lorsque ce flux aura progressé d'une longueur dx il aura traversé un volume égal à (1 cm²) dx. En désignant par n le nombre d'atomes contenus dans un volume de 1 cm³ du corps (gazeux, liquide ou solide), le flux de particules incidentes B rencontrera dans la couche d'épaisseur dx $n\cdot(1\ \text{cm}^2)\cdot dx$ atomes A. La probabilité de collision de l'une des particules B avec un des atomes A dans la couche d'épaisseur dx vaut

$$\frac{\sigma_0}{1\ \text{cm}^2}\, n\cdot(1\ \text{cm}^2)\cdot dx = \sigma_0\, n\, dx. \tag{77.9}$$

Désignons par $N(x)$ le flux de particules qui n'auront pas encore été déviées après traversée d'une couche d'épaisseur x de matière. D'après (77.9) la diminution que subit le flux en traversant une couche délimitée par x et $x + dx$ est

$$\frac{dN(x)}{dx} = -N(x)\,\sigma_0\, n, \tag{77.10}$$

d'où

$$N(x) = N_0\, e^{-\sigma_0 n x}. \tag{77.11}$$

Il en résulte que la quantité

$$w(x) = e^{-\sigma_0 n x} \tag{77.12}$$

est la probabilité de parcours d'une longueur x sans subir de collision; la longueur de libre parcours moyen $\bar{l}$ est donc égale à

$$\bar{l} = \sigma_0\, n \int_0^\infty e^{-\sigma_0 n x}\, x\, dx \equiv \frac{1}{\sigma_0 n}. \tag{77.13}$$

Pour que nous puissions vraiment considérer qu'une particule parcourant un trajet l se déplace librement par rapport à l'un des atomes du corps qu'elle traverse, il faut que sa longueur de libre parcours moyen soit plus grande que la sphère d'interaction a. Dans le cas contraire la particule se trouverait constamment dans la sphère

d'interaction de l'atome avec lequel elle doit entrer en collision. Ainsi la condition de validité de la théorie de collision de deux particules s'exprime aussi bien en mécanique classique qu'en mécanique quantique par

$$\bar{l} \gg a. \tag{77.14}$$

Si la sphère d'interaction a ne peut être déterminée, la mise en œuvre de la théorie de collision de deux particules devient pour le moins problématique (du moins pour les collisions caractérisées par un l petit).

En mécanique quantique la condition (77.14) doit être complétée par une condition de nature essentiellement quantique. Nous avons besoin de connaître les variations d'impulsion (et d'énergie) que subit la particule lors de la collision. L'état caractérisé par une valeur bien déterminée de l'impulsion p est une onde de De Broglie d'une longueur d'onde $\lambda = 2\pi\hbar/p$.

La condition (77.14) impose que l'on considère le mouvement libre d'une particule sur une longueur de libre parcours l, ce qui revient à dire que nous devons avoir affaire à un paquet d'onde dont l'étendue n'excède pas l. En règle générale dans un tel paquet d'ondes $\overline{(\Delta p)^2} \neq 0$ et c'est un état d'impulsion indéterminée. Pour que cette indétermination soit levée (ce qui permet de considérer une onde monochromatique), il faut que

$$l \gg \lambda. \tag{77.15}$$

Si les conditions (77.14) et (77.15) ne sont pas remplies, on est obligé de considérer la collision de la particule incidente avec tout l'ensemble d'atomes A ou de chercher à mettre en œuvre des procédés spéciaux permettant d'obvier à toutes les difficultés du problème ainsi posé.

§ 78. Calcul de la diffusion élastique dans l'approximation de Born

Si on ne prend en ligne de compte que les collisions élastiques la structure interne de l'atome A peut être ignorée[1]). On peut alors assimiler l'action qu'exerce l'atome A sur les particules B comme l'action d'un centre de forces. Si l'atome présente une symétrie sphérique, le champ qu'il crée sera un champ de forces centrales. Ayant en vue précisément ce cas-là, désignons par $U(r)$ l'énergie potentielle d'une particule B dans le champ de l'atome A (r est la distance de A à B). Désignons par E l'énergie de la particule B. En admettant que pour $r \to \infty$ $U(r) = 0$, nous devons prendre $E > 0$, étant donné que nous voulons étudier le cas d'une particule B d'énergie E qui venant de l'infini s'approche de l'atome A. D'après la théorie générale du mouvement dans un champ de forces centrales, les états de la particule B qui nous importent ne sont possibles qu'avec $E > 0$.

En désignant par $\psi(x, y, z)$ la fonction d'onde de la particule B, l'équation de Schrödinger correspondante est

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi + U(r)\,\psi = E\psi \tag{78.1}$$

[1]) Si par contre on se livre au calcul de collisions non élastiques il devient indispensable de tenir compte de la structure interne de l'atome A, puisque du fait de la collision l'état quantique de l'atome A se trouve modifié.

(μ est la masse de la particule B). Nous admettons que l'énergie potentielle $U(r)$ décroît rapidement avec la distance r qui sépare B de l'atome A. Introduisons le nombre d'onde

$$k^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2} = \frac{p^2}{\hbar^2}, \tag{78.2}$$

p étant l'impulsion de la particule. Posons encore

$$\frac{2\mu}{\hbar^2} U(r) = V(r). \tag{78.3}$$

L'équation (78.1) peut s'écrire maintenant

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = V(r) \psi. \tag{78.1'}$$

Les solutions de cette équation pour une énergie donnée E sont fortement dégénérées et se présentent sous des forces variées.

Nous devons adopter les solutions qui répondent à la nature physique du problème posé, ce qui revient à exiger qu'à grande distance de l'atome A les solutions pour ψ se présentent comme la superposition d'une onde plane représentant le flux de particules incidentes B et d'une onde divergente représentant les particules diffusées (dans la solution générale de (78.1') on pourrait trouver aussi des ondes convergentes).

Nous représenterons donc ψ sous la forme d'une superposition

$$\psi = \psi^0 + u, \tag{78.4}$$

où ψ^0 représente le flux des particules incidentes, et u le flux de particules diffusées. En supposant que les particules incidentes se déplacent le long de l'axe OZ, nous exprimerons ψ^0 sous la forme

$$\psi^0 = \frac{e^{ikz}}{\sqrt{L^3}}, \quad L^3 = 1 \text{ cm}^3. \tag{78.5}$$

La normation de la fonction ψ^0 que nous adoptons signifie que la densité des particules incidentes est $|\psi^0|^2 = 1 \text{ cm}^{-3}$, soit une particule par unité de volume. Selon (29.5) le flux correspondant sera égal à:

$$N = J_z = \frac{k\hbar}{\mu} |\psi^0|^2 = v |\psi^0|^2 = v \, (s^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}), \tag{78.6}$$

où $v = \frac{k\hbar}{\mu} = \frac{p}{\mu}$ est la vitesse des particules. La fonction u qui caractérise l'état des particules diffusées lorsque celles-ci se trouvent à grande distance r du centre de l'atome A doit s'exprimer par une formule caractérisant une onde divergente, telle que

$$u(r, \theta)_{r\to\infty} = A(\theta) \frac{e^{ikr}}{r}, \tag{78.7}$$

où $A(\theta)$ est l'amplitude de l'onde diffusée, et θ l'angle formé par r et OZ, donc l'angle de diffusion.

Calculons le flux de particules diffusées à grande distance de l'atome. Il s'ensuit de la formule (29.5) définissant le flux de particules, ainsi que de (78.7), que le flux de particules diffusées est égal à [1])

$$J_r = \frac{ih}{2\mu}\left(u\frac{\partial u^*}{\partial r} - u^*\frac{\partial u}{\partial r}\right) = \frac{kh}{\mu}\,|\,A\,(\theta)\,|^2\,\frac{1}{r^2} = \frac{v\,|\,A(\theta)\,|^2}{r^2}. \quad (78.8)$$

Par suite le flux à travers l'aire dS vaut

$$dN = J_r\,dS = v\,|\,A\,(\theta)\,|^2\,d\Omega. \quad (78.9)$$

En combinant (78.9) et (78.6) nous obtenons

$$\sigma\,(\theta)\,d\Omega = \frac{dN}{N} = |\,A\,(\theta)\,|^2 d\Omega. \quad (78.10)$$

Ceci montre que pour déterminer la section efficace $\sigma(\theta)$ il suffit de connaître l'amplitude $A\,(\theta)$ de l'onde diffusée. Pour calculer l'onde diffusée u nous considérerons $V(r)$ figurant dans (78.1′) comme une perturbation et nous utiliserons en conséquence la méthode de perturbation pour résoudre l'équation (78.1′) [2]). En portant (78.4) dans (78.1′) et en négligeant le terme Vu, comme étant du deuxième ordre de petitesse, nous obtenons

$$\nabla^2 u + k^2\,u = V\psi^0. \quad (78.11)$$

Nous devons trouver une solution de cette équation qui soit de la forme asymptotique (78.7). Au lieu d'utiliser le développement de u suivant les fonctions non perturbées, nous utiliserons pour la résolution de (78.11) un procédé plus direct. Considérons pour cela la fonction

$$\Phi\,(\mathbf{r}, t) = \Phi_0\,(\mathbf{r})\,e^{-i\omega t}, \quad (78.12)$$

où $\mathbf{r}$ est le rayon vecteur du point x, y, z; nous admettrons que t représente le temps et ω représente donc une fréquence. Par ailleurs nous assimilerons Φ à un potentiel scalaire créé par des charges électriques réparties dans l'espace avec une densité

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \rho_0\,(\mathbf{r})e^{-i\omega t}. \quad (78.13)$$

Selon les lois de l'électrodynamique le potentiel doit satisfaire à l'équation de d'Alembert

$$\nabla^2\Phi - \frac{1}{c^2}\,\frac{\partial^2\Phi}{\partial t^2} = -4\,\pi\rho, \quad (78.14)$$

[1]) Cf. (53.3). Dans un champ de forces centrales les deux autres composantes J_θ et J_φ sont nulles ($A\,(\theta)$ est réel!). Remarquons que si dans (78.7) nous avions pris e^{-ikr} au lieu et e^{+ikr} nous aurions obtenu un flux convergent.

[2]) Nous admettrons en outre que $V(r)$ décroît avec la distance plus vite que $1/r$ (cf. renvoi au § 49). Nous pouvons poser que l'élément de matrice de $V(r)$ est fini, puisque d'après les considérations développées au § 76 le spectre de E doit rester continu.

c étant la vitesse de propagation des ondes électromagnétiques. On connaît la solution de (78.14): en considérant des ondes rayonnées par une charge $\rho(\mathbf{r}', t)\,dv'$ (avec $dv' = dx'\,dy'\,dz'$) située au point $\mathbf{r}'$, le potentiel électrique au point $\mathbf{r}$ et à l'instant t vaut

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = \int \frac{\rho\left(\mathbf{r}', t - \frac{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}{c}\right)}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}\, dv', \tag{78.15}$$

où $|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|$ est la distance séparant le point $\mathbf{r}'$ où se trouve localisée la charge $\rho\,dv'$ du point d'observation $\mathbf{r}$. En substituant dans (78.15) l'expression Φ donnée par (78.12) et celle de ρ donnée par (78.13) et éliminant $e^{-i\omega t}$ on obtient

$$\Phi_0(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}')\, e^{+i\frac{\omega}{c}|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}\, dv'. \tag{78.16}$$

Si nous substituons dans l'équation de d'Alembert les expressions (78.12) et (78.13) pour Φ et ρ respectivement et éliminons dans le résultat obtenu $e^{-i\omega t}$, nous obtenons

$$\nabla^2\Phi_0 + \frac{\omega^2}{c^2}\Phi_0 = -4\pi\rho_0. \tag{78.17}$$

En identifiant cette équation avec (78.11) nous voyons que ces deux équations coïncident à condition de poser

$$\Phi_0 = u, \quad \frac{\omega}{c} = k, \quad \rho_0 = -\frac{1}{4\pi} V\psi^0. \tag{78.18}$$

En nous basant sur (78.16) on peut en conclure que

$$u(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi} \int \frac{V(\mathbf{r}')\,\psi^0(\mathbf{r}')\, e^{ik|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}\, dv' \tag{78.19}$$

est la solution de l'équation (78.11). On notera qu'il a été tenu compte de ce que u ne comporte que des ondes divergentes, puisque la solution (78.15) correspond à des ondes rayonnées et non pas « absorbées » par les charges électriques.

Déterminons maintenant la forme de $u(\mathbf{r})$ à grande distance de l'atome A. Désignons par $\mathbf{n}_0$ le vecteur unité dirigé le long du flux incident (axe OZ) et par $\mathbf{n}$ le vecteur unité dirigé le long du rayon vecteur $\mathbf{r}$. Transformons d'abord $|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|$. Du triangle rectangle représenté fig. 61 nous avons

$$|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|^2 = \mathbf{r}^2 - r^2 + r'^2 - 2\,\mathbf{n}\mathbf{r}'r,$$

avec $r = |\mathbf{r}|$ et $r' = |\mathbf{r}'|$. On en tire pour $r \gg r'$:

$$|\mathbf{r}' - \mathbf{r}| = r - \mathbf{n}\mathbf{r}' + O\left(\frac{r'}{r}\right), \tag{78.20}$$

où $O\left(\frac{r'}{r}\right)$ désigne des termes d'ordre égal ou supérieur à $\frac{r'}{r}$.

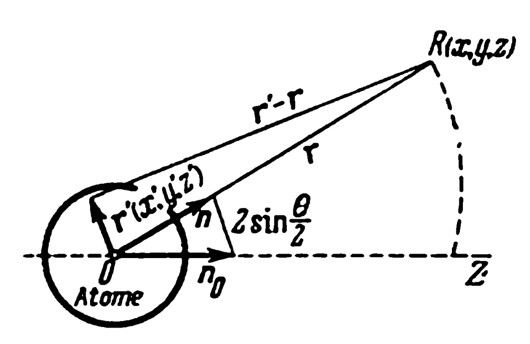


Fig. 61. Schéma illustrant la définition des vecteurs.
r' rayon vecteur reliant le centre de l'atome et l'électron, r rayon vecteur reliant le centre de l'atome et le point d'observation $R(x, y, z)$, θ angle de diffusion, $\mathbf{n}_0$ vecteur unité orienté dans le sens du faisceau primaire, n vecteur unité orienté dans le sens du faisceau diffusé

En portant $|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|$ donné par (78.20) dans (78.19) et en négligeant dans le dénominateur la quantité $\mathbf{n}\mathbf{r}'$ devant r, nous arrivons à une expression de u valable à grande distance r de l'atome [1]):

$$u(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi}\frac{e^{+ikr}}{r}\int e^{-ik\mathbf{n}\mathbf{r}'} V(\mathbf{r}')\,\psi^0(\mathbf{r}')\,dv'. \tag{78.19'}$$

Si nous y portons $\psi^0(\mathbf{r}')$ de (78.5) et en remarquant que $z' = \mathbf{r}'\mathbf{n}_0$, nous obtenons

$$u(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi}\frac{e^{+ikr}}{r}\int e^{ik(\mathbf{n}_0-\mathbf{n})\mathbf{r}'} V(\mathbf{r}')\,dv'. \tag{78.21}$$

Identifiant (78.21) avec (78.7) nous voyons que l'amplitude de l'onde diffusée est égale à:

$$A = -\frac{1}{4\pi}\int e^{ik(\mathbf{n}_0-\mathbf{n})\mathbf{r}'} V(\mathbf{r}')\,dv'. \tag{78.22}$$

Introduisons le vecteur

$$\mathbf{K} = k(\mathbf{n}_0 - \mathbf{n}), \quad K = k\,|\mathbf{n}_0 - \mathbf{n}| = 2k \sin\frac{\theta}{2} = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\frac{\theta}{2}. \tag{78.23}$$

En tenant compte de (78.3) nous obtenons alors

$$A(\theta) = -\frac{1}{4\mu}\frac{2\mu}{\hbar^2}\int e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}')\,dv', \tag{78.24}$$

ce qui montre que l'amplitude de l'onde diffusée est proportionnelle à la composante de Fourier dans le développement du potentiel suivant les ondes planes $e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}}$. En portant cette expression de $A(\theta)$ dans (78.10) nous déterminons la section efficace

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{16\pi^2}\left|\frac{2\mu}{\hbar^2}\right|^2\left|\int e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}')\,dv'\right|^2. \tag{78.25}$$

[1]) C'est-à-dire pour $r \gg a$, a étant le rayon de la sphère d'interaction.

Conformément au procédé qui a été utilisé pour obtenir la formule (78.25), celle-ci est une approximation. Dans la théorie de collision cette approximation (première approximation dans la théorie de perturbation) est généralement connue sous le nom d'approximation de Born. Nous n'avons pas la possibilité de discuter ici de la précision et de la validité de cette approximation dans différents cas particuliers. Nous nous contenterons d'indiquer qu'à proximité du centre de diffusion l'intensité de l'onde diffusée $|u(\mathbf{r})|^2$ doit être petite devant l'intensité de l'onde incidente $|\psi^0(\mathbf{r})|^2$. Il est facile d'estimer, à l'aide de la formule (78.19) la valeur du rapport de $|u|^2$ à $|\psi^0|^2$ en prenant les valeurs de ces fonctions au centre de l'atome ($\mathbf{r} = 0$). En supposant que les forces agissantes sont centrales, ce qui entraîne que $V(\mathbf{r}') = V(r')$ et en posant dans (78.19) $\mathbf{r} = 0$, $dv' = r'^2 dr' \sin\theta' d\theta' d\varphi'$, $\mathbf{kr}' = kr' \cos\theta'$, on trouve en intégrant par rapport aux angles θ' et φ'

$$\left|\frac{u}{\psi^0}\right| = \frac{2\mu}{h^2}\left|\int_0^\infty U(r')\,\frac{\sin kr'}{kr'}\,e^{ikr'}r'\,dr'\right|. \qquad (78.26)$$

Lorsque $k \to \infty$ l'intégrale figurant dans le second membre tend vers zéro. Aussi si l'énergie des particules est grande (k grand) la méthode de Born est toujours valable.

§ 79. Diffusion élastique des particules chargées rapides par les atomes

La formule de la section éfficace différentielle $\sigma(\theta)$ que nous avons obtenue convient au calcul de la diffusion élastique de particules suffisamment rapides. L'établissement de cette formule sous-entend implicitement que l'atome reste au repos aussi bien avant qu'après collision. Si la vitesse des particules incidentes est grande et celle de l'atome avant la collision est la vitesse thermique, cette dernière peut être négligée. Après une collision on ne peut négliger la vitesse de l'atome que dans le cas où sa masse M est beaucoup plus grande que la masse μ de la particule incidente. En supposant que toutes ces conditions sont remplies, nous nous proposons de calculer la diffusion de particules de masse μ et de charge e_1. Désignons par $-e\rho(\mathbf{r}'') = -e\rho(r'')$ la densité de charge électrique créée par les électrons de l'atome au point $\mathbf{r}''$ (on postule que ρ présente une symétrie sphérique), et par Z le numéro atomique. Le potentiel électrique au point $\mathbf{r}$ sera

$$\varphi(r) = \frac{Ze}{r} - e\int \frac{\rho(r'')\,dv''}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}|}. \qquad (79.1)$$

L'énergie potentielle d'une particule se trouvant dans ce champ sera alors

$$U(r) = e_1\varphi(r) = \frac{Zee_1}{r} - ee_1\int \frac{\rho(r'')\,dv''}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}|}. \qquad (79.2)$$

En portant (79.2) dans (78.24) nous obtenons

$$A(\theta) = -\frac{2\mu}{\hbar^2}\frac{Zee_1}{4\pi}\int\frac{e^{i\mathbf{Kr}'}}{r'}dv' + \frac{2\mu}{\hbar^2}\frac{ee_1}{4\pi}\int e^{i\mathbf{Kr}'}dv'\int\frac{\rho(r'')\,dv''}{|\mathbf{r}''-\mathbf{r}'|}. \qquad (79.3)$$

Nous allons examiner une par une les intégrales figurant dans (79.3). Remarquons d'abord que l'intégrale

$$\varphi(\mathbf{r}'') = \int\frac{e^{i\mathbf{Kr}'}}{|\mathbf{r}''-\mathbf{r}'|}dv' \qquad (79.4)$$

peut être considérée comme représentant le potentiel que créent au point $\mathbf{r}''$ les charges électriques réparties dans l'espace avec une densité $\rho(\mathbf{r}') = e^{i\mathbf{Kr}'}$.

Le potentiel $\varphi(\mathbf{r}')$ satisfait à l'équation de Poisson

$$\nabla^2\varphi(\mathbf{r}') = -4\pi\rho(\mathbf{r}') = -4\pi e^{i\mathbf{Kr}'}. \qquad (79.5)$$

On tire immédiatement de cette équation

$$\varphi(\mathbf{r}') = \frac{4\pi e^{i\mathbf{Kr}'}}{|\mathbf{K}|^2}, \quad |\mathbf{K}|^2 = K_x^2 + K_y^2 + K_z^2. \qquad (79.6)$$

En identifiant (79.4) avec la première intégrale de (79.3) il s'ensuit que

$$I_1 = \int\frac{e^{i\mathbf{Kr}'}}{r'}dv' = \int\frac{e^{i\mathbf{Kr}'}}{|r'|}dv' = \frac{4\pi}{|\mathbf{K}|^2}. \qquad (79.7)$$

Pour la seconde intégrale (intégrale double) on obtient

$$I_2 = \int e^{i\mathbf{Kr}'}dv'\int\frac{\rho(\mathbf{r}'')\,dv''}{|\mathbf{r}''-\mathbf{r}'|} = \int dv''\rho(\mathbf{r}'')\int\frac{e^{i\mathbf{Kr}'}}{|\mathbf{r}''-\mathbf{r}'|}dv' =$$

$$= \int dv''\rho(\mathbf{r}'')\frac{4\pi e^{i\mathbf{Kr}'}}{|\mathbf{K}|^2} = \frac{4\pi}{|\mathbf{K}|^2}\int dv\rho(r)\,e^{i\mathbf{Kr}}. \qquad (79.8)$$

Pour pouvoir procéder à l'intégration de (79.8) adoptons un système de coordonnées sphériques dont l'axe polaire est parallèle à k; on aura alors

$$dv = r^2dr\sin\theta\,d\theta\,d\varphi, \quad \mathbf{Kr} = Kr\cos\theta,$$

et

$$\int dv\rho(r)\,e^{i\mathbf{Kr}} = \int_0^\infty\rho(r)\,r^2\,dr\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^\pi e^{iKr\cos\theta}\sin\theta\,d\theta.$$

En introduisant la variable $\cos\theta = \xi$, il devient facile d'intégrer par rapport à ξ et φ, ce qui donne

$$\int dv\rho(r)\,e^{i\mathbf{Kr}} = 4\pi\int_0^\infty\frac{\sin(Kr)}{Kr}\rho(r)\,r^2\,dr. \qquad (79.9)$$

En portant (79.9) dans (79.8) et (79.7) dans (79.3) on obtient finalement une expression pour $A(\theta)$:

$$A(\theta) = -\frac{2\mu e e_1}{4\pi\hbar^2}\frac{4\pi}{K^2}\left(Z - 4\pi\int_0^\infty \frac{\sin(Kr)}{Kr}\rho(r)r^2\,dr\right). \qquad (79.10)$$

En remarquant que

$$K^2 = 4k^2\sin^2\frac{\theta}{2} = \frac{4\mu^2v^2}{\hbar^2}\sin^2\frac{\theta}{2},$$

où v est la vitesse de la particule et en posant

$$F(\theta) = 4\pi\int_0^\infty \frac{\sin(Kr)}{Kr}(r)r^2\,dr, \qquad (79.11)$$

on obtient en définitive

$$A(\theta) = -\frac{ee_1}{2\mu v^2}\{Z - F(\theta)\}\operatorname{cosec}^2\frac{\theta}{2}. \qquad (79.12)$$

La quantité $F(\theta)$ est désignée sous le nom de facteur atomique. Nous voyons que c'est cette quantité qui détermine la répartition angulaire des électrons diffusés. On notera que cette même quantité détermine la diffusion des rayons X.

De (79.12) on tire la section efficace différentielle pour la diffusion élastique d'électrons d'énergie E dans une région définie par l'angle θ:

$$\sigma(\theta) = \frac{e^2e_1^2}{4\mu^2v^4}\{Z - F(\theta)\}^2\operatorname{cosec}^4\frac{\theta}{2}. \qquad (79.13)$$

Afin de concrétiser cette formule, il suffit de faire une hypothèse simple concernant la densité $e\rho$ de la charge du nuage électronique. Supposons (en conformité avec les résultats de la mécanique quantique) que ρ décroît avec la distance jusqu'au centre de l'atome suivant la loi exponentielle

$$\rho = \rho_0 e^{-\frac{r}{a}}, \qquad (79.14)$$

où a est le « rayon » de l'atome. Puisque l'atome pris dans son ensemble est électriquement neutre

$$\int \rho\,dv = Z; \qquad (79.15)$$

on en tire $\rho_0 = \frac{Z}{8\pi a^3}$. Par conséquent

$$\rho = \frac{Z}{8\pi a^3}e^{-\frac{r}{a}}. \qquad (79.16)$$

Calculons maintenant le facteur atomique

$$F(\theta) = 4\pi\int_0^\infty \rho(r)\frac{\sin(Kr)}{Kr}r^2\,dr = \frac{Z}{2a^3K^3}\int_0^\infty e^{-\frac{\xi}{Ka}}\sin\xi\cdot\xi\,d\xi,$$

avec $\xi = Kr$. La dernière intégrale est facile à calculer:

$$\int_0^\infty e^{-\frac{\xi}{Ka}} \sin \xi \cdot \xi \, d\xi = \frac{1}{2i} \int_0^\infty e^{-\frac{\xi}{Ka}} (e^{i\xi} - e^{-i\xi}) \xi d\xi = \frac{2a^3 K^3}{(1 + K^2 a^2)^2},$$

d'où

$$F(\theta) = \frac{Z}{(1 + K^2 a^2)^2} = \frac{Z}{\left(1 + 4k^2 a^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}\right)^2} \tag{79.17}$$

et par conséquent

$$\sigma(\theta) = \frac{e_1^2 e^2 Z^2}{4\mu^2 v^4} \left(1 - \frac{1}{\left(1 + 4k^2 a^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}\right)^2}\right) \operatorname{cosec}^4 \frac{\theta}{2}. \tag{79.18}$$

Comme pour les particules rapides $ka \gg 1$, on peut négliger devant l'unité le deuxième terme de l'expression entre parenthèses de (79.18), à condition que les angles de diffusion ne soient pas trop petits. On obtient alors

$$\sigma(\theta) = \frac{e_1^2 e^2 Z^2}{4\mu^2 v^4} \operatorname{cosec}^4 \frac{\theta}{2}. \tag{79.19}$$

Cette formule coïncide avec la formule de la diffusion élastique de particules de masses μ et de charge e dans le champ coulombien d'un noyau atomique portant une charge Ze. Cette formule avait été initialement obtenue par Rutherford dans le cadre de la mécanique classique.

On obtient un résultat essentiellement différent dans le cas de petits angles de diffusion. Tandis que (79.19) fournit $\sigma(0) = \infty$ pour $\theta = 0$, il s'ensuit de (79.18) que pour $\theta = 0$, $\sigma(0) = \text{const.}$

Le fait que pour de grands angles la diffusion soit identique à celle que l'on obtiendrait dans le champ coulombien d'un noyau atomique démuni de son nuage électronique se laisse interpréter de la façon suivante. Les déviations sous grands angles correspondent aux particules qui passent tout près du noyau et sur lesquelles les électrons du nuage électronique n'exercent aucune action. Les petites déviations correspondent au contraire aux particules passant à assez grande distance du noyau dont la charge est alors presque entièrement masquée par la charge négative du nuage électronique; le champ résultant diffère alors fortement d'un champ coulombien.

A. Diffusion de particules α

La charge des particules α $e_1 = +2e$ et sa masse $\mu = 4\mu_H = 6{,}64 \cdot 10^{-24}$ g, μ_H étant la masse de l'atome d'hydrogène. Si la masse atomique de l'atome A est beaucoup plus grande que 4, nous pouvons appliquer telles quelles nos formules pour le calcul de la diffusion de

particules α par des atomes. La vitesse des particules α rayonnées par les éléments radioactifs est $v \approx 10^9$ cm/s. En substituant cette valeur de la vitesse dans (78.2) on trouve que le nombre d'onde $k \approx 10^{12}$ à 10^{13} cm^{-1}. La dimension de l'atome $a \approx 10^{-8}$ cm; en conséquence $ka \approx 10^4$, ce qui montre que même pour de petits angles de déviation (jusqu'à $\sin\frac{\theta}{2} \approx 10^{-4}$ à 10^{-5}) on peut utiliser la formule (79.19) au lieu de (79.18). On aura donc pour les particules α:

$$\sigma_\alpha(\theta) = \frac{e^4 Z^2}{\mu^2 v^4} \operatorname{cosec}^4 \frac{\theta}{2} \qquad (79.20)$$

$\left(\text{pour } \sin\frac{\theta}{2} \gg 1/ka\right)$ Le schéma de la fig. 62 indique le nombre de particules α diffusées selon les angles θ dans le cas d'une diffusion par des atomes de l'or.

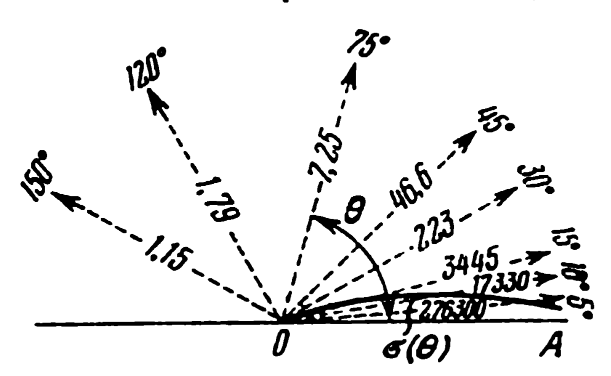


Fig. 62. Diffusion de particules α lors de leur passage à travers une feuille d'or de 0,001 mm d'épaisseur.

La courbe en trait plein représente $\sigma(\theta)$ en coordonnées polaires. Les nombres portés sur les rayons représentent le nombre de particules diffusées. OA est la direction du faisceau incident

Nous avons déjà signalé que la formule (79.20) avait été initialement obtenue par Rutherford dans le cadre de la mécanique classique, en considérant que dans le champ coulombien du noyau atomique les orbites des particules α sont des hyperboles. A l'époque cette formule a permis de découvrir la structure nucléaire des atomes; elle est connue sous le nom de formule de Rutherford (1911). Puisque même aux plus petits angles de diffusion θ l'effet d'écran du nuage électronique ne se manifeste pas vis-à-vis du noyau ($F(\theta) \approx 0$), la formule (79.20) est également la formule quantique caractérisant la diffusion de particules α dans le champ coulombien d'une charge ponctuelle Ze. Ainsi la diffusion dans un champ coulombien est décrite de la même façon par la mécanique classique et la mécanique quantique.

B. Diffusion d'électrons

La masse des électrons $\mu \approx 10^{-27}$ g, de sorte que l'approximation de Born n'est valable que pour des électrons d'une énergie de plusieurs centaines d'électrons-volts. Pour une énergie de 500 eV la vitesse des électrons $v = 1{,}3 \cdot 10^9$ cm/s, $k = 1{,}3 \cdot 10^9$ cm^{-1}, et $ka \approx 1$. On ne peut donc négliger le facteur atomique figurant dans (79.18). La section efficace $\sigma(\theta)$ est dans ce cas égale à

$$\sigma(\theta) = \frac{e^4}{4\mu^2 v^4} [Z - F(\theta)]^2 \operatorname{cosec}^4 \frac{\theta}{2}. \qquad (79.21)$$

La fig. 63 représente les courbes théoriques et les données expérimentales de Dymond pour la diffusion des électrons par l'hélium.

Il est remarquable que l'observation de la diffusion des électrons permet de déterminer la distribution des charges électriques dans les atomes. Effectivement, en mesurant la diffusion des électrons en fonction de l'angle de diffusion θ et de la vitesse des électrons v nous arrivons à déterminer d'abord la section efficace différentielle $\sigma(\theta)$, puis, utilisant (79.21), nous pouvons calculer le facteur atomique $F(\theta)$ qui est fonction de la quantité $K = \frac{2\mu v}{\hbar} \sin \frac{\theta}{2}$ (cf. (79.11)). Nous pouvons donc étudier F en fonction de K. (79.11) nous donne

$$\frac{KF(K)}{4\pi} = \int_0^\infty \sin(Kr)\,\rho(r)\,r\,dr. \tag{79.22}$$

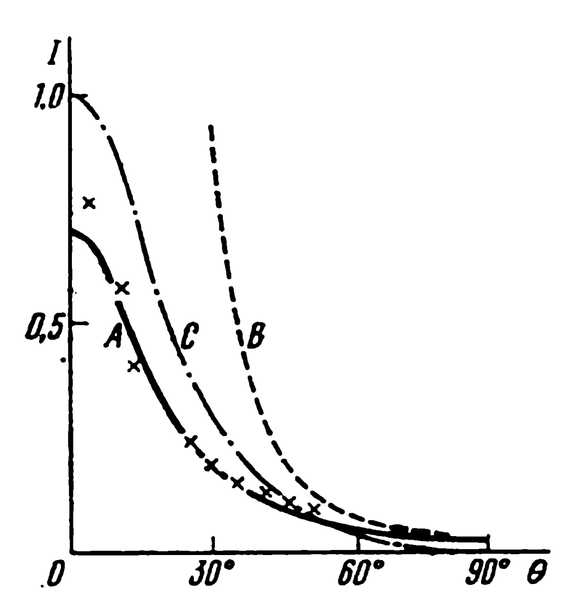


Fig. 63. Diffusion élastique par des atomes He.

A courbe théorique tenant compte de l'effet d'écran, *B* courbe de diffusion de Rutherford, *C* courbe de diffusion de rayons X de même longueur d'onde. Les croix représentent les valeurs expérimentales de Dymond

En appliquant le théorème de Fourier on en tire

$$4\pi r^2 \rho(r) = \frac{2r}{\pi}\int_0^\infty KF(K)\sin(Kr)\,dK \tag{79.23}$$

(nous avons mis à profit que $KF(K)$ est une fonction impaire de K).

En déterminant $F(K)$ par l'expérience nous tirons de (79.23) $\rho(r)$. La quantité $\rho(r)$ représente la densité moyenne de charges électriques créées dans l'atome par son nuage électronique. Ainsi cette quantité peut être déterminée expérimentalement. D'autre part nous pouvons calculer cette même quantité par des procédés théoriques, puisque la probabilité de position d'un électron dans l'atome est déterminée par la fonction d'onde $|\psi|^2$. Nous avons déjà noté que le facteur atomique $F(K)$ peut également être déterminé par l'étude de la diffraction de rayons X, ce qui permet d'obtenir à nouveau la valeur de ρ.

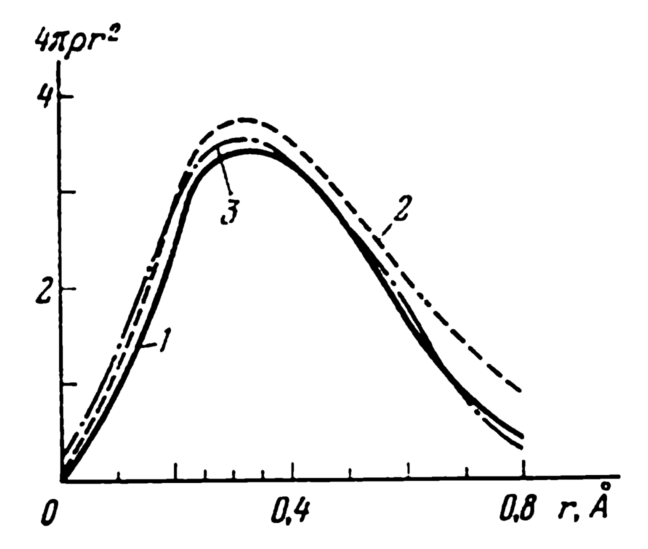


Fig. 64. Densité de charge électrique dans He en fonction de la distance *r*.

1 — d'après la diffusion des électrons, *2* — d'après la diffusion des rayons X, *3* — courbe théorique

Il est très instructif de comparer les prévisions de la mécanique quantique avec les données ex-

périmentales lorsqu'il s'agit d'une grandeur aussi délicate à traiter que la répartition de la charge électrique moyenne au sein de l'atome. L'expérience confirme la théorie d'une façon tout à fait remarquable. Pour illustrer cette affirmation nous avons représenté fig. 64 l'évolution de la quantité $4\pi\rho r^2$ d'après les mesures de diffusion des rayons X et d'électrons par l'hélium, ainsi que la courbe théorique correspondante, déduite de la fonction d'onde ψ de l'hélium (cf. § 122). On notera la parfaite coïncidence des maximums et la décroissance exponentielle de ρ pour $r \to \infty$.

Connaissant la densité électronique au sein de l'atome, la formule (79.2) nous permet de calculer l'énergie d'interaction $U(r)$ de l'atome et de l'électron diffusé. Ainsi l'étude expérimentale de la diffusion élastique de particules permet de préciser la nature des forces auxquelles elles sont soumises.

On arrive à cette même conclusion par une voie encore plus directe en examinant la formule (78.24). L'amplitude des ondes diffusées $A(\theta)$ ne dépend de θ que par l'intermédiaire du vecteur $\mathbf{K}$ (78.23); on peut donc la considérer comme une fonction de $\mathbf{K}$, et poser $A = A(\mathbf{K})$. En inversant l'intégrale de Fourier (78.24) on obtient

$$U(r) = -\frac{2\pi\hbar^2}{\mu}\,\frac{1}{(2\pi)^3}\iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}} A(\mathbf{K})\, dK_x\, dK_y\, dK_z. \qquad (79.24)$$

Donc connaissant par l'expérience $A(\mathbf{K})$ on peut calculer $U(\mathbf{r})$, c'est-à-dire l'énergie d'interaction.

Il faut encore tenir compte des considérations suivantes. L'expérience nous fournit directement non pas $A(\mathbf{K})$, mais la section efficace $\sigma(\theta) = |A(\mathbf{K})|^2$. Par conséquent ayant déterminé $\sigma(\theta)$ nous ne pourrons calculer $A(\mathbf{K})$ que si l'amplitude $A(\mathbf{K})$ est réelle. S'il n'en est pas ainsi la phase de l'amplitude $A(\mathbf{K})$ restera indéterminée. La formule (78.24) montre que l'amplitude $A(\mathbf{K})$ sera réelle si $U(\mathbf{r}) = U(-\mathbf{r})$, ce qui se réalise notamment dans le cas de forces centrales. En outre pour réaliser l'inversion de l'intégrale (79.24) il faut intégrer par rapport à K_x, K_y, K_z de $-\infty$ à $+\infty$. Il faut donc connaître la diffusion pour le cas de particules d'impulsion infiniment grande (puisque $0 \leqslant K \leqslant 2p/\hbar = 4\pi/\lambda$). En nous limitant à une impulsion p (une énergie $E = p^2/2\mu$) nous ne pouvons calculer qu'une partie de l'intégrale (79.24)

$$\tilde{U}(\mathbf{r}) = -\frac{2\pi\hbar^2}{\mu}\,\frac{1}{(2\pi)^3}\iiint_{-\frac{2p}{\hbar}}^{+\frac{2p}{\hbar}} e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}} A(\mathbf{K})\, dK_x\, dK_y\, dK_z. \qquad (79.24')$$

Si la partie négligée est petite, nous obtenons au lieu de l'énergie potentielle réelle une fonction lissée $\tilde{U}(\mathbf{r})$; cela signifie qu'en se basant sur les résultats expérimentaux de la diffusion de particules d'impulsion p, donc d'une longueur d'onde $\lambda = 2\pi\hbar/p$, on ne peut tirer aucune conclusion valable quant à la variation de $U(\mathbf{r})$ à des distances comparables à λ, étant donné que l'intégrale (79.24') ne comporte aucun harmonique $e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}}$ avec $K > 4\pi/\lambda = 2p/\hbar$. C'est une confirmation du fait bien connu qu'il est impossible d'obtenir une résolution des détails d'une image dont les dimensions sont inférieures à la longueur d'onde de la lumière utilisée [1]).

[1]) Il est bien entendu que ces remarques s'appliquent tout aussi bien aux déterminations de $\rho(\mathbf{r})$ à l'aide de l'intégrale (79.23).

§ 80. Théorie complète de la diffusion. Matrice de diffusion

Passons maintenant à la solution exacte de l'équation (78.1′):

$$\nabla^2\psi + k^2\psi = V(r)\,\psi. \tag{80.1}$$

Cette équation ne diffère de l'équation (49.2), que nous avons analysée en détail lors de l'étude générale du mouvements dans le champ de forces centrales, que par la présence du facteur $-2\mu/\hbar^2$ et par l'ordre dans lequel sont disposés ses différents termes. Aussi la solution propre de l'équation (80.1) se rapportant à l'énergie $E = \hbar^2k^2/2\mu$, au carré du moment cinétique $M^2 = \hbar^2 l(l+1)$ et à la projection du moment $M_z = \hbar m$ d'après (49.4) est-elle la suivante

$$\psi_{lm}(r, \theta, \varphi) = R_l(r)\,Y_{lm}(\theta, \varphi), \tag{80.2}$$

si l'on pose $R_l = u_l/r$, on tire de (80.1) une équation de u_l:

$$\frac{d^2u_l}{dr^2} + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]u_l = V(r)\,u_l, \tag{80.3}$$

qui coïncide en fait avec (49.10). Une solution générale de (80.1) répondant à l'énergie $E = \hbar^2k^2/2\mu$ peut être obtenue sous la forme d'un développement en série suivant les fonctions orthogonales $\psi_{l,m}(r, \theta, \varphi)$:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{m=+l} C_{lm}\,R_l(r)\,Y_{l,m}(\theta, \varphi). \tag{80.4}$$

En présentant la solution sous la forme (80.4) nous nous imposons de la chercher sous forme d'une superposition d'états se distinguant les uns des autres par la valeur du moment cinétique (nombre l) et par sa projection sur l'axe OZ (nombre m).

Ainsi que nous l'avons expliqué au § 78 pour traiter notre problème de diffusion, nous devons trouver une solution particulière qui soit de forme asymptotique

$$\psi_{r\to\infty} = e^{ikz} + A(\theta)\,\frac{e^{ikr}}{r}, \tag{80.5}$$

qui se présente donc comme la superposition d'une onde plane et d'une onde diffusée. Une telle solution présentant une symétrie de rotation par rapport à l'axe OZ serait indépendante de l'angle φ. On peut obtenir à partir de (80.4) la solution particulière requise en y rejetant tous les termes de la somme pour lesquels $m \neq 0$. Or comme $Y_{l0}(\theta, \varphi)$ ne se distingue du polynôme de Legendre $P_l(\cos\theta)$ [1]) que par la présence d'un facteur, nous pouvons présenter la solution cherchée sous la forme suivante

$$\psi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} C_l\,R_l(r)\,P_l(\cos\theta). \tag{80.6}$$

---

[1]) Cf. (25.16).

Il nous faut maintenant déterminer les amplitudes C_l. Voyons quelle peut être la solution asymptotique de (80.6). D'après (49.16') pour $r \to \infty$ $R_l(r)$ est de la forme $A\,\dfrac{\sin(kr + \alpha_l)}{r}$. Pour la commodité des calculs ultérieurs il convient de poser $\alpha_l = -\dfrac{\pi l}{2} + \eta_l$ et de normer la fonction $R_l(r)$ de telle sorte que $A = 1/k$. On a alors

$$R_l(r)_{r\to\infty} = \frac{\sin\left(kr - \dfrac{\pi l}{2} + \eta_l\right)}{kr}. \qquad (80.7)$$

Avec cette normation l'expression asymptotique de la fonction $\psi(r, \theta)$ se présente comme suit

$$\psi(r, \theta)_{r\to\infty} = \sum_{l=0}^{\infty} C_l P_l(\cos\theta)\left(\frac{e^{ikr - i\frac{\pi l}{2} + i\eta_l}}{2ikr} - \frac{e^{-ikr + \frac{i\pi l}{2} - i\eta_l}}{2ikr}\right). \qquad (80.8)$$

Nous devons maintenant choisir pour C_l une expression telle que (80.8) coïncide avec (80.5). Pour ce faire commençons par développer l'onde plane $e^{ikz} = e^{ikr\cos\theta}$ suivant les polynômes de Legendre; ce développement est de la forme [1]:

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1)\, e^{i\frac{\pi l}{2}} \sqrt{\frac{\pi}{2kr}}\, J_{l+1/2}(kr)\, P_l(\cos\theta), \qquad (80.9)$$

où $J_{l+1/2}(kr)$ est la fonction de Bessel d'ordre $l + 1/2$. Physiquement ce développement consiste à présenter l'onde plane sous la forme d'une superposition d'ondes stationnaires sphériques, ce qui revient à effectuer un développement suivant des états caractérisés par différentes valeurs du moment cinétique par rapport à l'origine des coordonnées (point $r = 0$). Chacun des termes de la somme (80.9) représente une solution de l'équation (80.1) pour $V(r) = 0$, c'est-à-dire pour le cas d'un mouvement libre répondant à une valeur donnée du moment cinétique (donc pour un nombre l donné). Pour les grandes valeurs de r nous avons

$$J_{l+1/2}(kr)_{r\to\infty} = \sqrt{\frac{2}{\pi kr}}\,\sin\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right). \qquad (80.10)$$

En posant encore

$$A(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{A_l}{2ik} P_l(\cos\theta), \qquad (80.11)$$

---

[1]) Voir, par exemple, V. Smirnov, *Cours de mathématiques supérieures*, tome III, deuxième partie, Editions Mir, Moscou, 1972 (traduit du russe).

nous pouvons présenter la solution asymptotique de $\psi(r, \theta)$ (80.5) sous la forme suivante

$$\psi(r, \theta)_{r\to\infty} =$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos\theta)\left[(2l+1)e^{i\frac{\pi l}{2}}\left(\frac{e^{ikr-i\frac{\pi l}{2}}}{2ikr} - \frac{e^{-ikr+i\frac{\pi l}{2}}}{2ikr}\right) + \right.$$

$$\left. + \frac{A_l e^{ikr}}{2ikr}\right]. \quad (80.12)$$

En identifiant les termes de (80.12) et de (80.8) il vient

$$C_l e^{-i\eta_l} = (2l+1)e^{i\frac{\pi l}{2}}, \quad (80.13)$$

$$C_l e^{-i\frac{\pi l}{2}+i\eta_l} = (2l+1) + A_l, \quad (80.13')$$

d'où

$$A_l = (2l+1)(e^{2i\eta_l} - 1). \quad (80.14)$$

L'amplitude de l'onde diffusée $A(\theta)$ est donc égale à

$$A(\theta) = \frac{1}{2ik}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)(e^{2i\eta_l} - 1)P_l(\cos\theta). \quad (80.15)$$

D'après (78.10) la section efficace correspondante est tout bonnement égale à $|A(\theta)|^2$:

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{4k^2}\left|\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)(e^{2i\eta_l} - 1)P_l(\cos\theta)\right|^2. \quad (80.16)$$

La section efficace totale pour la diffusion élastique sera égale à [1]):

$$\sigma = \int \sigma(\theta)\, d\Omega = \frac{4\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\sin^2\eta_l. \quad (80.17)$$

Nous voyons donc qu'aussi bien la section efficace différentielle que la section totale sont déterminées par les phases η_l des ondes diffusées. La partie de la section totale

$$\sigma_l = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1)\sin^2\eta_l \quad (80.18)$$

---

[1]) Puisque $\int_{4\pi} P_l^2(\cos\theta)\, d\Omega = \frac{4\pi}{(2l+1)}$,

$$\int_{4\pi} P_l(\cos\theta)\, P_{l'}(\cos\theta)\, d\Omega = 0 \quad (l \neq l').$$

représente la section efficace pour les particules dont le carré du moment cinétique rapporté au centre des forces est égal à $M^2 = \hbar^2 l(l+1)$. La section efficace σ_l est couramment désignée sous le nom de section « partielle ». La notation des termes utilisés pour les états discrets peut être étendue à la diffusion. On dira notamment que l'on a affaire à une diffusion « s » ($l = 0$), une diffusion « p » ($l = 1$), etc. La diffusion « s » se caractérise par une symétrie sphérique, la diffusion « p » possède la symétrie d'un dipôle. Par analogie avec la mécanique classique on peut dire qu'une diffusion d'ordre l correspond à des particules passant à une distance ρ_l du centre de forces (ρ_l est le paramètre d'impact), avec

$$\rho_l = \frac{\hbar\sqrt{l(l+1)}}{p} = \frac{\lambda}{2\pi}\sqrt{l(l+1)} \tag{80.19}$$

p étant l'impulsion de la particule et λ la longueur d'onde [1]).

En mécanique quantique un état caractérisé par un moment déterminé ne correspond pas à une valeur déterminée du paramètre d'impact ρ. Cependant les fonctions d'onde radiales $R_l(r)$ présentent un maximum à proximité de $r = \rho_l$. On a hachuré sur la fig. 65 les régions où $R_l^2(r)$ est notablement différent de zéro.

Il s'ensuit de (80.16) et de (80.17) qu'il suffit de connaître les phases des ondes diffusées η pour déterminer la diffusion. Pour déterminer les phases il faut trouver une solution de l'équation (80.3) présentant l'allure asymptotique (80.7). Ce n'est pas un problème facile à résoudre. Dans le cas général on aura recours à une intégration numérique [2]).

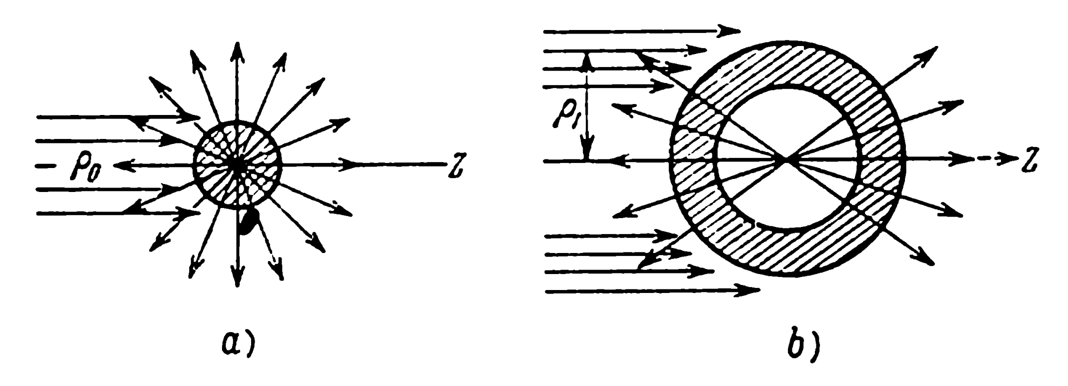


Fig. 65. Fonctions d'onde radiales.

a) diffusion « s », $\rho_0 = 0$, *b*) diffusion « p ». Les régions hachurées sont celles où $R_l^2(r)$ diffère notablement de zéro

Si le nombre de phases présentant de l'importance n'est pas trop grand, il est tout indiqué de présenter la section $\sigma(\theta)$ expérimentalement déterminée en fonction de ces phases. Ce procédé de dépouillement des données factuelles porte le nom d'a n a l y s e d e p h a s e.

---

[1]) En mécanique classique $M = p\rho$ et $\rho = M/p$.

[2]) Ce n'est que pour un champ coulombien que la série (80.15) donne une somme finie et conduit aussi à la formule de Rutherford.

Il ressort de la formule (80.18) que la section *partielle maximum vaut* $\frac{4\pi}{k^2}(2l+1) = \frac{\lambda^2}{\pi}(2l+1)$. Si la phase η_l est petite, $\sigma_l = \frac{4\pi}{k^2}2l+1)\eta_l^2$. Dans le cas où toutes les phases $\eta_l \ll \frac{\pi}{2}$, on aura avantage à utiliser la méthode de Born et à calculer directement $A(\theta)$ (à moins de la tirer des données expérimentales).

Considérons maintenant les ondes particlles, appartenant au moment orbital l, à grande distance du centre de diffusion. Il ressort de (80.8) que ces ondes partielles peuvent être présentées sous forme de la superposition d'une onde primaire convergente $\frac{e^{-i\left(kr-\frac{\pi l}{2}\right)}}{r}$ et d'une onde diffusée divergente $\frac{e^{+i\left(kr-\frac{\pi l}{r}\right)}}{r}$:

$$\psi_l(r, \theta)_{r\to\infty} = -\frac{i(2l+1)P_l(\cos\theta)}{2k} \times e^{i\frac{\pi l}{2}}\left[\frac{e^{-i\left(kr-\frac{\pi l}{2}\right)}}{r} - \right.$$

$$\left. - S_l\frac{e^{+i\left(kr-\frac{\pi l}{2}\right)}}{r}\right], \quad (80.20)$$

avec

$$S_l = e^{2i\eta_l}. \quad (80.21)$$

Il est évident que S_l caractérise le rapport de l'amplitude de l'onde divergente à celle des ondes primaires convergentes ayant un moment orbital l et une énergie $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$ donnés. Autrement dit cette quantité S_l convertit les ondes venant de $-\infty$ en des ondes allant vers $+\infty$ et représente donc une forme particulière de la matrice de diffusion pour les ondes partielles: la définition générale de cette matrice a été donnée au § 44. Dans le cas présent cette matrice est de forme diagonale

$$S_{l,\,m;\,l'm'} = e^{2i\eta_l(E)}\,\delta_{ll'}\cdot\delta_{mm'} \quad (80.22)$$

et se distingue de la matrice définie au § 44 par ce qu'elle ne renferme pas explicitement les instants t et t_0; ceci tient à ce que nous utilisons ici la méthode stationnaire de résolution de l'équation de Schrödinger où on considère que la fonction d'onde est proportionnelle au facteur $e^{-\frac{i}{\hbar}E(t-t_0)}$.

En 1942 W. Heisenberg a suggéré qu'en mécanique quantique relativiste la fonction d'onde peut être dénuée de tout sens physique si les distances de séparation des particules sont petites. C'est seulement à l'infini que les fonctions d'onde ont un sens physique. Or comme l'opérateur

$\hat{S} = e^{i\hat{\eta}}$ ($\hat{\eta}$ opérateur de phase) caractérise précisément le comportement à l'infini des fonctions d'onde, Heisenberg suggéra que l'opérateur de phase $\hat{\eta}$ est une grandeur plus fondamentale que l'opérateur du hamiltonien $\hat{H}$. Il pourrait sembler que tant qu'on n'aura pas adapté la théorie de la relativité elle-même à de petites échelles du temps et de l'espace, il n'y a aucune raison de remplacer par quoi que ce soit la théorie basée sur la méthode de Hamilton. Et pourtant l'idée de Heisenberg sur l'exceptionnelle importance de la matrice de diffusion a été particulièrement utile pour la théorie des particules élémentaires, puisque c'est précisément l'appareil de la matrice de diffusion qui permet de contourner certaines difficultés de principe de cette théorie.

Nous nous proposons d'examiner maintenant les propriétés analytiques les plus simples de la matrice de diffusion, qui reflètent certaines particularités physiques des systèmes quantiques.

La matrice de diffusion présentée en fonction du vecteur d'onde k peut être analytiquement étendue dans le plan complexe de k pour des valeurs réelles du moment angulaire l ou bien dans le plan complexe de l pour k réel.

A. Pôle de la matrice de diffusion dans le plan complexe k

Examinons d'abord la première variante en posant

$$k = k_0 + i\varkappa, \quad k_0 = \operatorname{Re} k, \quad \varkappa = \operatorname{Im} k > 0.$$

Pour des valeurs de k purement imaginaires $\left(\text{donc pour des valeurs négatives de l'énergie } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}\right)$ d'après (80.8) la fonction d'onde $\psi_l(r, \theta)$, pour $r \to \infty$, est de la forme

$$\psi_l(r, \theta)_{r\to\infty} = -\frac{C_l P_l(\cos\theta)}{2\varkappa r} \times \\ \times \left(e^{-\varkappa r - i\frac{\pi l}{2} + i\eta_l} - e^{\varkappa r + i\frac{\pi l}{2} - i\eta_l}\right). \tag{80.23}$$

Supposons que le système considéré comporte des états liés pour des valeurs négatives de l'énergie $E = E_1, E_2, \ldots, E_n, \ldots$ Nous savons que ces états sont décrits par des fonctions d'onde $e^{-\varkappa r}$ qui décroissent suivant une loi exponentielle. Par conséquent pour les états liés le deuxième terme de (80.23) doit être nul. Il en résulte que pour les états liés $e^{-i\eta_l} = 0$ ou encore

$$S_l(k) = e^{2i\eta_l(k)} = \infty. \tag{80.24}$$

Cela signifie que la matrice de diffusion présentée en fonction de la variable complexe $k = k_0 + i\varkappa$ doit avoir des pôles sur l'axe imaginaire dans le demi-plan supérieur pour $k_n = i\varkappa_n$, $\varkappa_n > 0$.

Ces pôles correspondent à différents états liés, donc à différents niveaux discrets de l'énergie. Ces niveaux sont indiqués sur la fig. 66. En plus des pôles correspondant aux états liés, la matrice de diffusion peut avoir des pôles se rapportant à une énergie positive; ces derniers états sont dits de résonance. Les états de résonance sont instables et disparaissent au bout d'un certain temps. Aussi la dépendance avec le temps de la fonction d'onde d'un état de résonance ψ_r, qui est apparu à l'instant $t = 0$, s'exprime par

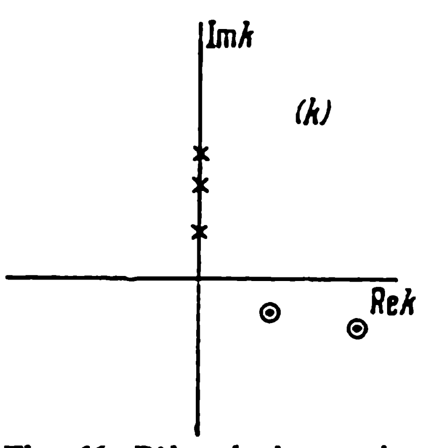


Fig. 66. Pôles de la matrice de diffusion S dans le plan complexe de la variable k. Les pôles correspondant aux états liés sont indiqués par des croix, et ceux correspondant à la résonance par des cercles

$$\psi(r, t) \approx \psi_r^0(r) \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\left(E_r - i\frac{\Gamma_r}{2}\right)t\right], \tag{80.25}$$

Cette relation montre que l'énergie de ces états comporte un petit terme additionnel qui est imaginaire et négatif:

$$E = E_r - i\frac{\Gamma_r}{2}. \tag{80.26}$$

En conséquence nous voyons apparaître dans le plan complexe k des pôles de la matrice de diffusion qui se situent aux points

$$k = k_r - i\varkappa_r, \quad \varkappa_r > 0. \tag{80.27}$$

Comme pour une faible vitesse de décomposition des états de résonance Γ_r et $\varkappa_2$ sont petits on peut poser $\Gamma_r \approx \frac{2\hbar^2}{\mu} k_r\varkappa_r$.

Nous examinerons les conditions dans lesquelles apparaissent les états de résonance au § 81. Un cas particulier des états de résonance est ce qu'on appelle les états « quasi-stationnaires » (cf. § 99).

B. Pôles et trajectoires de Regge

Examinons maintenant le plan complexe du moment angulaire l. Prenons pour point de départ de développement de l'amplitude des ondes diffusées suivant les ondes partielles (80.15). Remplaçons la somme des états à valeurs discrètes de l par une intégrale curviligne (transformation de Sommerfeld-Watson). Pour ce faire il nous faut trouver des fonctions analytiques $S(l, k)$ de la variable complexe l, qui aux points correspondant aux valeurs entières de l ($l = 0, 1, 2\ldots$) se confondent avec $S_l(k)$. Sans entrer dans les détails du calcul[1]), nous supposerons connue cette extension analytique pour les amplitudes partielles $S_l(k)$, ainsi que pour les poly-

[1]) Ces questions sont exposées, par exemple, dans l'ouvrage de V. de Alfaro et T. Regge, *Potential Scattering*, Amsterdam, 1965.

nômes de Legendre $P_l(\cos\theta)$. On pourra présenter alors l'amplitude des ondes diffusées (80.15) sous la forme

$$A(k,\theta)=\frac{1}{4k}\int\limits_C\frac{2l+1}{\sin\pi l}\left(e^{2i\eta_l}-1\right)P_l(-\cos\theta)\,dl. \qquad (80.28)$$

Le contour d'intégration C est représenté fig. 67. La fonction $(\sin\pi l)^{-1}$ a des pôles pour les valeurs entières avec des résidus valant $\frac{(-1)^l}{\pi}$. Aussi, conformément au théorème de Cauchy sur les résidus, le calcul de l'intégrale curviligne nous ramène à la somme initiale (80.15) si $(e^{2i\eta_l}-1)$ n'a pas de pôles sur l'axe réel [1]).

Supposons maintenant que la matrice de diffusion $S(k,l)=e^{2i\eta_l(k)}$, considérée comme une fonction de la variable complexe l, a un pôle pour une valeur $l=\alpha(k)=\alpha_1(k)+$ $+i\alpha_2(k)$, qui dans le cas général dépend de k.

Etant donné que ces pôles ont été étudiés pour la première fois par Regge, on les appelle *pôles de Regge*. Les fonctions $\alpha(k)$, décrivant le mouvement des pôles dans le plan complexe l en fonction de la variable réelle k, sont appelées trajectoires de Regge.

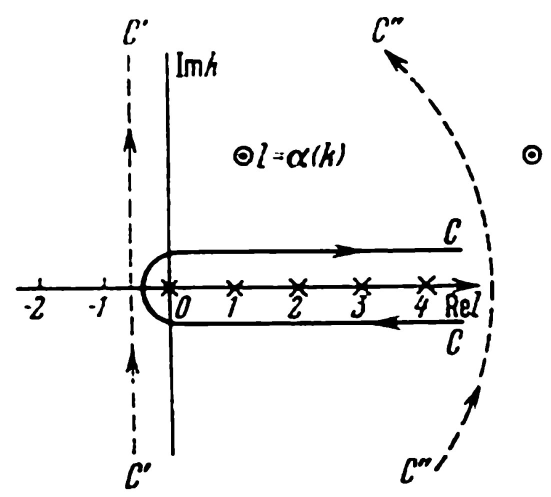


Fig. 67. Plan complexe de la variable l. Les pôles de la fonction $(\sin\pi l)^{-1}$ sont indiqués par des croix. C contour d'intégration initial; le contour déformé est constitué par la droite C' et un demi-cercle C'' se trouvant à grande distance de C'. Les pôles $l=\alpha(k)$ sont indiqués par des petits cercles

Déformons le contour d'intégration C en un contour constitué par la droite C' et un hémicercle infiniment grand C''. En supposant que l'expression figurant sous le signe intégrale dans (80.28) disparaît sur l'hémicercle C'' et que dans le demi-plan de droite $S(k,l)$ il n'y a qu'un seul pôle au point $l=\alpha(k)$ avec un résidu égal à $\beta(k)$ nous obtenons a partir de (80.28) [2]):

$$A(k,\theta)=\frac{1}{4k}\int\limits_{C'}\frac{2l+1}{\sin\pi l}\left[S(l,k)-1\right]P_l(-\cos\theta)\,dl+$$

$$+\frac{i\pi}{2k}\,\frac{2\alpha(k)+1}{\sin\pi\alpha(k)}+\beta(k)\,P_{\alpha(k)}(-\cos\theta). \qquad (80.29)$$

---

[1]) La démonstration en a été faite pour différentes classes de potentiel par Regge (1959), qui a également montré que l'intégrale (80.28) disparaît sur un hémicercle infini.

[2]) Il n'est pas nécessaire de supposer qu'il n'y a qu'un seul pôle. On l'a admis pour simplifier les calculs.

Le deuxième terme de cette expression se comporte comme une quantité résonante à proximité du point $\alpha(k_0) = n$, n étant un nombre entier. De ce fait à proximité de ce point on peut rejeter l'intégrale prise le long de la droite C'. D'autre part à proximité de ce même point $\sin \pi\alpha(k)$ peut être remplacé par son développement en série:

$$\sin[\pi\alpha(k)] = (-1)^n \pi [\alpha_1'(k_0)(k-k_0) + \ldots$$
$$\ldots + i\alpha_2(k_0) + \ldots]. \quad (80.30)$$

où $\alpha_1 = \mathrm{Re}\,\alpha$, $\alpha_2 = \mathrm{Im}\,\alpha$, $\alpha_1'(k_0) = \left(\frac{d\alpha_1(k)}{dk}\right)_{k=k_0}$ on admet que la partie imaginaire α_2 de la variable α est une quantité petite. En remarquant encore que $k - k_0 = \frac{\mu}{\hbar^2 k_0}(E - E_0)$ nous pouvons représenter l'amplitude $A(k, \theta)$ à proximité du point $E = E_0$ par:

$$A(k, \theta) \approx \frac{i\hbar^2}{2\mu} \frac{2n+1}{\alpha_1'(k_0)} \beta(k_0) \frac{P_n(\cos\theta)}{E - E_0 + i\frac{\Gamma}{2}}, \quad (80.31)$$

où $\Gamma = \frac{2\hbar^2 k_0}{\mu} \alpha_2(k_0)/\alpha_1'(k_0)$. Si $\alpha_2 = 0$ l'amplitude $A(k, \theta)$ a un pôle pour $E = E_0$, et ce pôle correspond à un état lié. Lorsque $\alpha_2(k_0) \neq 0$ l'amplitude $A(k, \theta)$ caractérise un état de résonance avec $E_r = E_0$ et une largeur Γ. La description du processus de diffusion à l'aide des pôles de Regge est, en mécanique quantique non relativiste, absolument équivalente à la description que fournit la résolution de l'équation de Schrödinger. Les pôles de Regge, caractérisant des états liés ou des états de résonance, décrivent les mêmes états liés ou de résonance que l'on détermine en résolvant l'équation de Schrödinger. A titre d'exemple simple de pôles de Regge nous considérerons les pôles de la matrice de diffusion $S(k, l)$ dans un champ d'attraction coulombien, cas que nous avons étudié au § 82. Les amplitudes partielles de diffusion sont de la forme (cf. formule (82.12)):

$$S(k, l) = \frac{\Gamma(l + 1 - i\xi)}{\Gamma(l + 1 + i\xi)}, \quad (80.32)$$

avec $\xi = \frac{Z_1 Z_2 e^2 \mu}{\hbar^2 k}$, Γ est la fonction gamma.

La fonction gamma a des pôles en tous les points où son argument est égal à zéro ou à un nombre entier négatif. De ce fait l'amplitude partielle (80.32) a des pôles dans le plan complexe l pour

$$l = \alpha(k) = -1 + i\xi - n_r, \quad (80.33)$$

avec $n_r = 0, 1, 2, \ldots$

Il s'ensuit qu'à tout nombre entier n_r correspond sa propre trajectoire de Regge. Les pôles qui se rapportent à des états physiques réels sont

ceux qui correspondent aux valeurs entières positives de $l: l = 0, 1, 2, \ldots$ En appliquant (80.33) nous avons pour ces valeurs de l:

$$k = i\frac{e^2 Z_1 Z_2 \mu}{\hbar^2} \frac{1}{(n_r + l + 1)}. \tag{80.34}$$

Comme l'énergie E est donnée par $E = \frac{\hbar^2}{2\mu} k^2$, nous obtenons le terme de Balmer

$$E_n = -\frac{e^4 Z_1^2 Z_2^2 \mu}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{Z_1^2 Z_2^2 E_0}{n^2}, \tag{80.35}$$

avec $n = n_r + l + 1$; E_0 est l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène. Ainsi connaissant la matrice de diffusion, on peut déterminer d'après la position de ses pôles d'énergie des états liés [1]).

Il est usuel de représenter les trajectoires de Regge en portant le long de l'axe des ordonnées Re l, et le long de l'axe des abscisses la masse totale de la particule (ou bien le carré de cette masse). Pour l'atome d'hydrogène, par exemple, nous aurons en appliquant la formule (80.35):

$$M = \frac{E}{c^2} = M_0 - \frac{E_0}{n^2 c^2}, \tag{80.36}$$

où M_0 est la masse totale du noyau atomique et de l'électron lorsque ceux-ci n'interagissent pas. La fig. 68 représente ces trajectoires.

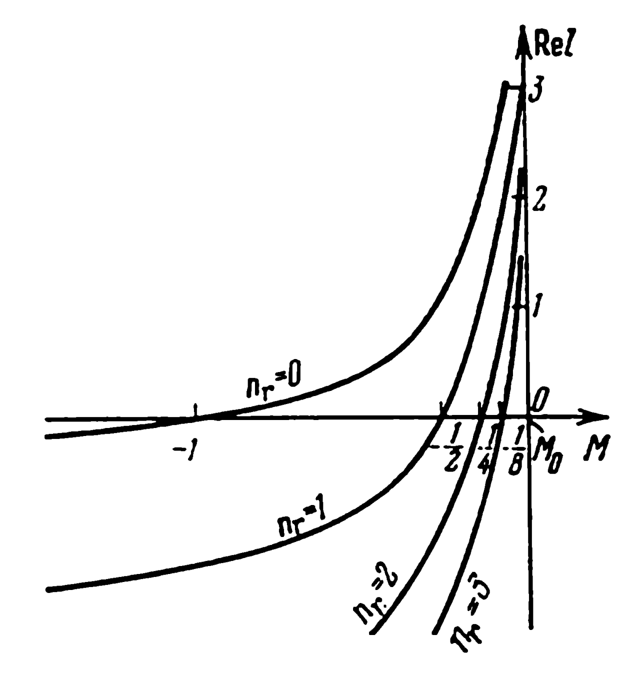


Fig. 68. Trajectoires de Regge d'un atome d'hydrogène.

Le long de l'axe des abscisses on porte la masse de l'atome $M - M_0 - \frac{E_0}{n^2 c^2}$ en unités $\frac{E_0}{c^2}$; le long de l'axe des ordonnées on porte le nombre quantique orbital Re l. Chaque trajectoire correspond à une valeur du nombre quantique radial $n_r = 0, 1, 2, 3, \ldots$

La théorie des pôles et des trajectoires de Regge s'est avérée très utile pour la physique des particules élémentaires [2]).

§ 81. Cas général de la diffusion. Relations de dispersion

En utilisant la matrice de diffusion on peut généraliser les résultats obtenus au paragraphe précédent au cas de la diffusion non élastique de particules. Nous adopterons pour l'instant la description phénoméno-

[1]) Ce résultat a été obtenu par l'auteur en 1946.

[2]) Voir, par exemple, P. D. B. Collins et E. J. Squires, *Regge Poles in Particles Physics*, Berlin-Heidelberg-New York, 1968.

logique de la diffusion non élastique en admettant qu'elle consiste en l'absorption du faisceau de particules incidentes par le centre de diffusion; on considère notamment que chaque interaction non élastique d'une particule incidente avec la cible élimine cette particule du nombre de celles qui ont été diffusées élastiquement. En conséquence l'amplitude de l'onde diffusée de façon élastique par le centre doit être plus petite que l'amplitude de l'onde incidente. Il s'ensuit que $|S_l| < 1$ et qu'en conséquence les phases η_l sont des quantités complexes

$$\eta_l = \alpha_l + i\beta_l, \tag{81.1}$$

$\beta_l(E)$ caractérise « l'absorption » des particules par le centre de diffusion.

Il est facile de se rendre compte que la section partielle de diffusion élastique s'écrit toujours sous la forme

$$\sigma_l^{el} = \frac{\pi}{k^2}(2l+1)\,|1 - S_l|^2 \tag{81.2}$$

et se confond avec (80.18) pour $\beta_l = 0$. Nous devons calculer maintenant la section partielle des processus de diffusion non élastique σ_l^{in}.

Nous remarquerons d'abord que le nombre de particules absorbées par le centre de diffusion (ou y subissant une réaction) par unité de temps est naturellement égal au flux total pénétrant dans le centre. Ce flux vaut

$$I = \frac{i\hbar}{2\mu}\int\left(\psi_l\frac{\partial\psi_l^*}{\partial r} - \frac{\partial\psi_l}{\partial r}\psi_l^*\right)ds, \tag{81.3}$$

l'intégrale étant prise sur la surface entourant le centre ($ds = r^2 d\Omega$) et en entendant par ψ_l l'onde partielle (80.20). En portant (80.20) dans (81.3) il vient après intégration

$$I = \frac{\pi\hbar}{\mu k}(2l+1)(1 - |S_l|^2). \tag{81.4}$$

La section partielle non élastique σ_l^{in} sera égale à $\frac{I}{I_0}$ étant le flux dans l'onde plane incidente qui est de la forme e^{ikz}; ce flux vaut $\frac{\hbar k}{\mu}$. Par conséquent

$$\sigma_l^{in} = \frac{\pi}{k^2}(2l+1)(1 - |S_l|^2). \tag{81.5}$$

Les sections totales s'obtiennent en sommant par rapport à l:

$$\sigma^{el} = \frac{\pi}{k^2}\sum(2l+1)\,|1 - S_l|^2, \tag{81.6}$$

$$\sigma^{in} = \frac{\pi}{k^2}\sum(2l+1)(1 - |S_l|^2). \tag{81.7}$$

Enfin la section totale pour tous les processus de diffusion élastique et non élastique est égale à:

$$\sigma^t = \sigma^{el} + \sigma^{in} = \frac{2\pi}{k^2} \sum (2l+1)(1 - \mathrm{Re}\, S_l). \tag{81.8}$$

$\mathrm{Re}\, S_l$ représente ici la partie réelle de S_l.

Nous voyons ainsi que la diffusion non élastique peut être décrite à l'aide de phases complexes.

Tout formellement ce résultat peut être traité comme l'introduction du potentiel complexe $U(r) = U_1(r) + iU_2(r)$, ce qui entraîne que l'indice de réfraction du milieu $n(r) = \sqrt{1 - \frac{U}{E}}$ est lui aussi complexe.

Il est par conséquent utile d'étendre l'équation de continuité au cas d'un potentiel complexe. En écrivant l'équation non stationnaire de Schrödinger pour $U(r) = U_1(r) + iU_2(r)$ et reprenant les calculs du § 29, on arrive aisément à la forme suivante de l'équation de continuité:

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \mathrm{div}\,\mathbf{j} = \frac{2U_2}{\hbar} w.$$

La densité w de particules et la densité de probabilité $\mathbf{j}$ sont toujours définies par les formules (29.4) et (29.5); le terme du second membre apparaît parce que $\mathrm{Im}\, U(r) \neq 0$. Si $U_2 < 0$, les particules sont absorbées avec un temps caractéristique $\tau = \frac{\hbar}{U_2}$. Si par contre $U_2 > 0$, des particules naissent lors du processus.

L'étude de systèmes complexes, tel que le noyau atomique, à l'aide du potentiel complexe est appelé *modèle optique*.

Démontrons un théorème fort important établissant une corrélation entre la partie imaginaire de l'amplitude de diffusion dans le sens direct en avant ($\theta = 0$) et la section de diffusion totale. Il s'ensuit de (80.15) et de (80.21) que

$$\mathrm{Im}\, A(0) = \frac{1}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(1 - \mathrm{Re}\, S_l), \tag{81.9}$$

où $\mathrm{Im}\, A$ représente comme toujours la partie imaginaire. Identifiant cette expression avec (81.8) on arrive à:

$$\mathrm{Im}\, A(0) = \frac{k}{4\pi} \sigma^t. \tag{81.10}$$

C'est ça le théorème optique, permettant d'évaluer la partie imaginaire de l'amplitude de diffusion pour $\theta = 0$, à partir de la section totale.

Analysant les propriétés analytiques de l'amplitude $A(k, \theta)$ dont certaines ont été précisées ci-dessus, on arrive à d'importantes corrélations entre les parties imaginaire et réelle de cette amplitude. Ces relations

sont désignées sous le nom de relations de d i s p e r s i o n et se fondent sur le p r i n c i p e d e c a u s a l i t é.

Selon le principe de causalité l'état, à l'instant t, d'un système quantique ne dépend que de son état aux instants antérieurs $t' < t$. En mécanique quantique ce principe se trouve inclus dans l'équation de Schrödinger, selon laquelle l'accroissement de la fonction d'onde dans un intervalle de temps dt dépend de sa valeur à l'instant t (cf. § 28)[1]. La possibilité même de l'extension analytique de l'amplitude dans le plan complexe de l'énergie E est une conséquence directe du principe de causalité. Le lecteur trouvera dans l'annexe XII un exemple simple montrant le lien existant entre le principe de causalité et les propriétés analytiques de l'onde diffusée par rapport à la variable complexe $\omega = \frac{E}{\hbar}$.

Parallèlement aux valeurs complexes de l'énergie E on peut prendre en considération le plan complexe du vecteur d'onde $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$. C'est l'amplitude de diffusion en avant $A(k, 0) = A(k)$ qui présente dans le plan k les propriétés analytiques les plus simples. Cette amplitude peut être analytiquement étendue à toutes les valeurs complexes de la variable k, exclusion faite de certains points situés sur l'axe imaginaire où elle a des pôles[2]. Nous avons montré au § 80 que ces pôles correspondent soit à des états liés si $\operatorname{Im} k > 0$ soit à des états de résonance si $\operatorname{Im} k < 0$.

Supposons pour simplifier que le système considéré ne comporte pas d'états liés et que l'amplitude de diffusion $A(k)$ s'évanouit sur un hémicercle infiniment éloigné, tracé sur le demi-plan supérieur où $\operatorname{Im} k > 0$[3].

On peut appliquer à la fonction analytique $A(z)$ la formule de Cauchy

$$A(z) = \frac{1}{2\pi i} \int\limits_C \frac{A(z')\,dz'}{z' - z}, \tag{81.11}$$

où C est un contour fermé renfermant le point z. Posons que le point z se trouve dans le demi-plan supérieur. On prendra alors en qualité de contour tout l'axe réel de $-\infty$ jusqu'à $+\infty$ et un hémicercle de rayon infiniment grand situé dans le demi-plan supérieur. Déplaçons le point z sur la partie positive de l'axe réel. Comme par hypothèse $A(z)$ s'évanouit pour $|z| \to \infty$ on obtient alors

$$A(z) = \frac{1}{i\pi} \mathcal{P} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{A(z')\,dz'}{z' - z}. \tag{81.12}$$

---

[1]) On trouvera au § 140 et à l'annexe XII des considérations plus développées sur la causalité en mécanique quantique.

[2]) Voir, par exemple, A. B a z, J. Z e l d o v i t c h, A. P é r é l o m o v, *Diffusion, réactions et fissions en mécanique quantique non relativiste*, M., 1971, ch. 3 (en russe).

[3]) Ces hypothèses ne sont pas obligatoires, mais permettent d'établir les relations de dispersion les plus simples.

L'intégrale figurant dans (81.12) est calculée en tant que valeur principale. On déduit de (81.12) la partie réelle de $A(z)$:

$$\operatorname{Re} A(z) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\operatorname{Im} A(z')\, dz'}{z' - z}. \tag{81.13}$$

La partie imaginaire de l'amplitude de diffusion est une fonction impaire de la variable $k' = z'$ (voir références dans le renvoi en bas de la page 356). Ceci nous permet de transformer la formule (81.13) de telle sorte que l'intégration ne concerne que les valeurs positives de k':

$$\operatorname{Re} A(k) = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_{0}^{\infty} \frac{k' \operatorname{Im} A(k')\, dk'}{k'^2 - k^2}. \tag{81.14}$$

Appliquons maintenant le théorème optique (81.10) et remplaçons $\operatorname{Im} A(k)$ par la quantité $\frac{k}{4\pi} \sigma_{tot}(k)$. Le résultat en est

$$\operatorname{Re} A(k) = \frac{1}{2\pi^2} \mathcal{P} \int_{0}^{\infty} \frac{k'^2 \sigma_{tot}(k')\, dk'}{k'^2 - k^2}. \tag{81.15}$$

La formule (81.15) est précisément la relation de dispersion sous sa forme la plus simple; elle exprime la partie réelle de l'amplitude de diffusion en fonction de la section totale σ_{tot}.

Les relations de dispersion sont largement utilisées dans la théorie moderne de diffusion des particules, notamment dans le domaine relativiste [1]).

A. Diffusion par diffraction

Supposons que l'interaction entre le centre de diffusion et la particule incidente soit concentrée dans une sphère de rayon R, R est donc le rayon de la sphère d'interaction.

Supposons encore que la longueur d'onde de la particule incidente $\lambda\!\!\!^{-} \ll R$. Dans ces conditions un grand nombre d'ondes partielles de nombre orbital compris entre $l = 0$ et $l = R/\lambda\!\!\!^{-} \gg 1$ participeront au processus de diffusion et on pourra remplacer dans (80.15) la somme des ondes partielles par une intégration par rapport à dl. Pour de petits angles de diffusion θ on peut également remplacer en approximation le polynôme de

[1]) Les premières relations de dispersion ont été établies en optique par Kronig (1926). Dans la théorie de diffusion des particules elles ont commencé à être utilisées depuis la publication de l'article de Goldberger (1955). Bogolioubov a donné une démonstration rigoureuse des relations de dispersion (1956).

Legendre $P_l(\cos\theta)$ par la fonction de Bessel $J_0(l\theta)$ [1]). On aura donc au lieu de (80.15):

$$A(\theta) = \frac{1}{2ik}\int_0^\infty (2l+1)(e^{2i\eta_l}-1) J_0(\theta l)\, dl \approx$$

$$\approx \frac{1}{ik}\int_0^\infty e^{2i\eta_l}-1) J_0(\theta l)\, l\, dl. \qquad (81.16)$$

Considérons le cas où la diffusion des particules est déterminée par leur absorption. Les phases η_l des ondes diffusées seront alors purement imaginaires: $\eta_l = i\beta_l$ (cf. (81.1)). L'amplitude $A(\theta)$ sera elle aussi purement imaginaire:

$$A(\theta) = \frac{i}{k}\int_0^\infty (1-e^{-2\beta_l}) J_0(\theta l)\, l\, dl.$$

On dira alors que l'on a affaire à une diffusion par diffraction. Un cas particulièrement simple est celui où l'absorption à l'intérieur de la sphère d'interaction est totale, ce qui signifie que les particules incidentes sont diffusées par une sphère noire, totalement absorbante, de rayon R. On a alors $\beta_l = \infty$ pour $l < R/\lambda\!\!\!^{-}$ et $\beta_l = 0$ pour $l > R/\lambda\!\!\!^{-}$. On peut alors effectuer l'intégration définitive de (81.16), ce qui donne

$$A(\theta) = \frac{i}{k}\int_0^{Rk} J_0(\theta l)\, l\, dl = \frac{iR}{\theta} J_1(Rk\theta), \qquad (81.17)$$

où $J_1(z)$ est la fonction de Bessel d'ordre 1. La section de diffusion est égale à

$$\sigma(\theta) = \frac{R^2}{\theta^2} J_1^2(kR\theta). \qquad (81.18)$$

Son évolution en fonction de l'angle θ se présente sous la forme d'une courbe avec un maximum aigu pour $\theta = 0$ et plusieurs maximums et minimums peu prononcés en des points distants de $\theta = 0$.

Dans le cas plus général de la diffusion par diffraction, disposant de données expérimentales sur la section de diffusion $\sigma(\theta)$, on peut en déduire des informations sur la répartition du coefficient d'absorption $\gamma(r)$ au voisinage du centre de diffusion. Effectivement, puisque l'amplitude $A(\theta)$ est une quantité purement imaginaire, on a $A(\theta) = i\sqrt{\sigma(\theta)}$ et

---

[1]) La légimité de cette approximation est démontrée par exemple dans: E. T. Wittcker et G. N. Watson, *A course of Modern analysis*, 4th edition, Cambridge, At the University Press, 1927.

on peut la déterminer par mesure de la diffusion. Conformément aux propriétés bien connues d'orthogonalité des fonctions de Bessel d'ordre zéro, la formule (81.16) peut être inversée

$$\int_0^\infty J_0(ax) J_0(bx)\, x\, dx = \delta(a-b). \tag{81.19}$$

Multiplions les deux membres de l'égalité (81.16) par $J_0(\theta l')$, l' étant une valeur donnée du nombre l, et intégrons le résultat obtenu par rapport à $\theta\, d\theta$ de 0 à ∞ (ce qui est admissible du fait que dans cette intégrale seules les petites valeurs de θ sont importantes). En posant dans (81.19) $x = \theta$, $a = l$, $b = l'$, on obtient alors (en omettant le signe prime du nombre l):

$$1 - e^{-2\beta_l} = \frac{k}{i}\int_0^\infty A(\theta) J_0(\theta l)\, \theta\, d\theta = k\int_0^\infty \sqrt{\sigma(\theta)}\, J_0(\theta l)\, \theta\, d\theta. \tag{81.20}$$

La fig. 69 représente le trajet d'une particule à l'intérieur de la sphère d'interaction. En désignant par $\gamma(r)$ la dépendance du coefficient d'absorption des particules avec la distance r jusqu'au centre de diffusion, on aura

$$2\beta_l = \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma(r)\, dx, \tag{81.21}$$

l'intégrale étant prise le long d'une trajectoire rectiligne pour une valeur donnée de l, donc pour une valeur donnée du paramètre d'impact $\rho = l\lambda\!\!\!^{-}$ [1]). L'intégrale (81.21) se ramène sans difficulté à la forme

$$\beta_l = \int_\rho^\infty \gamma(r) \frac{r\, dr}{\sqrt{r^2 - \rho^2}}, \quad \rho = l\lambda\!\!\!^{-}. \tag{81.22}$$

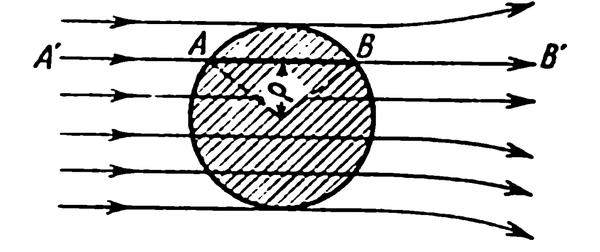


Fig. 69. Rayons de diffusion de pions à l'intérieur d'un nucléon.

Pour le calcul de la variation de phase du rayon $A'B'$ on intègre le long de AB pour un paramètre d'impact ρ donné

Connaissant β_l par l'expérience, les procédés de calcul numérique permettent de déterminer le coefficient d'absorption $\gamma(r)$ des particules.

On observe une diffusion par diffraction toutes les fois que se manifeste une forte interaction non élastique et que la longueur d'onde des particules diffusées est petite devant le rayon d'interaction.

---

[1]) On peut utiliser une trajectoire rectiligne du fait que la diffusion par diffraction ne concerne que de petits angles θ.

Une diffusion par diffraction se manifeste, par exemple, dans le cas de la diffusion de neutrons par des noyaux atomiques, à condition que $\lambda \ll R$, R étant le rayon du noyau atomique ($R = r_0 \cdot A^{1/3}$, $r_0 = 1{,}2 \cdot 10^{-13}$ cm, A le poids atomique du noyau). Si le paramètre d'impact $\rho < R$, le neutron se trouve « piégé » dans le noyau, qui se comporte donc vis-à-vis du neutron comme un corps noir.

Une diffusion par diffraction s'observe également dans le cas de la diffusion de pions par les nucléons (cf. fig. 13). Si l'énergie des pions est suffisamment grande, c'est la diffusion non élastique qui prédomine, les pions incidents perdent une partie de leur énergie et donnent naissance à d'autres pions. La carte de la diffusion élastique est alors peu différente de celle de la diffraction par un corps noir sphérique. On arrive à une meilleure concordance avec l'expérience en adoptant un potentiel gaussien purement imaginaire

$$U(r) = i\alpha E e^{-\frac{r^2}{a^2}}. \qquad (81.23)$$

E est l'énergie du pion, α un coefficient numérique, a le rayon du nucléon ($a \sim 1{,}2 \cdot 10^{-13}$ cm) [1]).

B. Approximation « iconal »

Jusqu'à présent nous n'avons considéré que la diffusion déterminée par l'absorption des particules diffusées. Un cas plus général de diffusion peut être décrit à l'aide du potentiel complexe

$$U(r) = U_1(r) + iU_2(r),$$

où U_1 et U_2 sont des fonctions réelles de la variable r. Conformément à la formule (36.20) cela signifie que nous assimilons la particule jouant le rôle de centre de diffusion à un milieu optique d'indice de réfraction complexe $n(r) = n_1(r) + in_2(r)$, n_1 étant la partie réelle, et n_2 la partie imaginaire. Il est facile de montrer que le coefficient d'absorption de ce milieu est $\gamma(r) = k_0 n_2(r)$.

Si la longueur d'onde λ est suffisamment petite on peut utiliser l'approximation « iconal » pour le calcul de la phase η_l, donc utiliser la formule (36.22) à condition d'effectuer l'intégration le long du rayon (x_1, x_2) pour une valeur donnée du paramètre d'impact $\rho = l\lambda$.

Profitant une nouvelle fois de la symétrie sphérique du problème, il est facile de ramener (36.22) à la forme

$$\eta_l = k_0 \int_\rho^\infty [n(r) - 1] \frac{r\,dr}{\sqrt{r^2 - \rho^2}}. \qquad (81.24)$$

---

[1]) Blokhintzev (1961). Les expériences effectuées au cours de ces dernières années sur l'accélérateur de Serpukhov montrent qu'à mesure que croît l'énergie du pion, le rayon a croît lentement suivant une loi logarithmique. La théorie de la diffusion élastique a été notablement développée dans les travaux de Logounov et Tavkhelidze, qui ont introduit la notion de « quasi-potentiel » utilisable aussi bien dans le domaine relativiste (1963).

On voit que l'approximation « iconal » (§ 36) peut être utilisée pour calculer les phases des ondes partielles dans le modèle optique de la particule.

C. Diffusion par résonance

Lors de l'interaction de systèmes complexes avec des particules incidentes peuvent apparaître des effets de résonance caractérisés par ce que pour une certaine valeur de l'énergie $E \approx E_r$ la section de diffusion peut s'accroître démesurément.

Ce cas se réalise notamment dans l'interaction des neutrons avec les noyaux atomiques (cf. fig. 4).

Considérons à titre d'exemple le cas de la résonance à l'état s. La fonction d'onde peut s'écrire sous la forme

$$\psi_0(r) = \frac{e^{-ikr}}{r} - S_0 \frac{e^{ikr}}{r}, \tag{81.25}$$

où S_0 est l'élément de la matrice de diffusion pour $l = 0$. Il est évident qu'à la résonance la variation de S_0 en fonction de k (donc de l'énergie de la particule) devient particulièrement forte. Il s'avère qu'il est possible d'exprimer S_0 en fonctions de quantités qui, elles, ne varient que peu à la résonance. Pour le démontrer exprimons S_0 en fonction de la d é r i v é e l o g a r i t h m i q u e de la fonction d'onde à la superficie du système considéré (du noyau, par exemple), donc pour $r = R$. On admet que pour $r > R$ l'interaction est pratiquement inexistante. De ce fait la dérivée peut être calculée en utilisant la fonction asymptotique $\psi_0(r)$, bien qu'elle dépende des propriétés intrinsèques du système. On écrira donc

$$\left[\frac{\frac{d}{dr}[r\psi_0(r)]}{r\psi_0(r)}\right]_{r=R} \cdot R = -ix\,\frac{1 + S_0 e^{2ix}}{1 - S_0 e^{2ix}} = f(E), \tag{81.26}$$

le premier membre est la dérivée logarithmique de la fonction $r\psi_0(r)$, $x = kR$, tandis que $f(E)$ est la valeur de cette même dérivée considérée en fonction de l'énergie que l'on exprime en termes de certains paramètres propres du système (d'un noyau atomique, par exemple). On en tire

$$S_0 = -e^{-2ix}\,\frac{(x-h) - if_0}{(x+h) + if_0}, \tag{81.27}$$

où l'on a posé $f(E) = f_0(E) - ih(E)$. Si pour une certaine valeur $E = E_r$, $f_0(E_r) = 0$, on dit qu'il y a *résonance*. Pour cette gamme de valeurs on peut poser en effet:

$$f_0(E) = \left(\frac{df_0}{dE}\right)_{E=E_r}(E - E_r), \quad h(E) = h(E_r). \tag{81.28}$$

En introduisant les notations

$$\left.\begin{aligned} \Gamma^e &= -\frac{2kR}{\left(\frac{df_0}{dE}\right)_{E=E_r}}, \\ \Gamma^r &= -\frac{2h(E_r)}{\left(\frac{df_0}{dE}\right)_{E=E_r}}, \end{aligned}\right| \tag{81.29}$$

on trouve que S_0 est égal à

$$S_0 = -e^{2ikR}\cdot\frac{\frac{1}{2}(-\Gamma^e+\Gamma^r)-i(E-E_r)}{-\frac{1}{2}(\Gamma^e+\Gamma^r)+i(E-E_r)}. \tag{81.30}$$

En portant (81.30) dans la formule de diffusion élastique $\sigma^{el}=\sigma_0^{el}=$ $=\frac{\pi}{k^2}\,|1-S_0|^2$ et dans la formule de diffusion non élastique $\sigma^{in}=\sigma_0^{in}=$ $=\frac{\pi}{k^2}\{1-|S_0|^2\}$, on obtient les résultats suivants

$$\sigma^{in}=\frac{\pi}{k^2}\frac{\Gamma^r\Gamma^e}{(E-E_r)^2+\Gamma^2/4}, \tag{81.31}$$

$$\sigma^{el}=\frac{\pi}{k^2}\left|\frac{\Gamma^e}{E-E_r+\frac{i\Gamma}{2}}+2e^{ikR}\sin kR\right|^2. \tag{81.32}$$

Dans ces formules $\Gamma=\Gamma^e+\Gamma^r$ est la demi-largeur du pic de résonance (pour $|E-E_r|=\Gamma/2$ la valeur de la section efficace diminue de deux fois). La quantité Γ^e est appelée demi-largeur partielle de la diffusion élastique, et Γ^r la demi-largeur partielle de la réaction (diffusion non élastique). L'amplitude de la diffusion élastique comporte deux termes additifs: le terme de diffusion par résonance (terme qui est inversement proportionnel à $\left(E-E_r+\frac{i\Gamma}{2}\right)$) et le terme de diffusion potentielle (terme proportionnel à sin kR). Cette partie de la diffusion est indépendante des paramètres intrinsèques du noyau, n'étant fonction que de ses dimensions R et de l'énergie de la particule incidente.

Les formules (81.31) et (81.32) ont été initialement établies par Breit et Wigner et décrivent la diffusion au voisinage de la *résonance*. Elles sont analogues aux formules de l'optique relatives à la diffusion à proximité d'une raie spectrale de résonance.

On avait représenté fig. 4 des pics de résonance de la section efficace dans le cas de l'interaction de neutrons avec un noyau d'oxygène. Chacun des pics isolés peut être adéquatement décrit par les formules de Breit-Wigner.

Notons que la résonance est en effet typiquement quantique. Il s'ensuit des formules ci-dessus que pour $E = E_r$ la section de diffusion totale

$$\sigma^t = \sigma^{el} + \sigma^{in} = \frac{4\pi}{k^2}\frac{\Gamma_e}{\Gamma} = \frac{1}{\pi}\frac{\Gamma_e}{\Gamma}\lambda^2$$

peut prendre des valeurs démesurément grandes $\sim \lambda^2$ ($\Gamma_e \sim \Gamma$), supérieures aux dimensions de la sphère d'action des forces nucléaires ($\sim \pi R^2$).

Par exemple, l'absorption à la résonance par Xe_{54}^{135} des neutrons thermiques se caractérise par une section de diffusion 100 000 fois plus grande que la section géométrique du noyau Xe_{54}^{135}. Cet effet de résonance a une grande importance pratique pour l'exploitation des réacteurs nucléaires.

§ 82. Diffusion d'une particule chargée dans un champ coulombien

Nous avons étudié au § 50 le mouvement d'une particule chargée dans un champ coulombien sans accorder d'attention à l'existence d'états liés ($E < 0$) ou aux cas où $E > 0$ qui se réalisent dans la diffusion des particules.

En suivant la méthode utilisée au § 50 nous pourrions déterminer aussi les fonctions radiales $R_l(\rho)$ $\left(\rho = \frac{r}{a},\ l \text{ — nombre orbital}\right)$ pour le cas $E > 0$.

Cependant dans l'éventualité d'une diffusion nous serions amenés à rechercher une combinaison linéaire compliquée de ces fonctions afin d'arriver à une solution asymptotique de la forme (80.5). Aussi pour traiter le problème de la diffusion vaut-il mieux adopter une méthode plus directe et mieux appropriée au problème.

Nous prendrons pour point de départ l'équation (49.2) dont les variables ne sont pas séparées et nous y poserons $U(r) = \frac{e^2 Z_1 Z_2}{r}$, où eZ_1 et eZ_2 sont les charges des particules, et r la distance entre celles-ci.

En adoptant les notations $k^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2}$, $\beta = \frac{2\mu e^2 Z_1 Z_2}{\hbar^2}$, mettons l'équation (49.2) sous la forme

$$\nabla^2\psi + \left(k^2 - \frac{\beta}{r}\right)\psi = 0. \qquad (82.1)$$

Cherchons maintenant une solution de ψ qui soit de la forme

$$\psi = e^{ikz}F(r - z). \qquad (82.2)$$

Il est facile de se rendre compte que la fonction F doit alors être définie par l'équation

$$\zeta \frac{d^2F}{d\zeta^2} + \frac{dF}{d\zeta}(1 - ik\zeta) - \frac{1}{2}\beta F = 0, \tag{82.3}$$

avec $\zeta = r - z$. En développant $F(\zeta)$ en série

$$F(\zeta) = \zeta^\gamma (1 + a_1\zeta + a_2\zeta^2 + \ldots), \tag{82.4}$$

on s'assurera par les procédés usuels que $\gamma^2 = 0$ et que par suite $F(\zeta)$ est une fonction régulière à l'origine des coordonnées.

Ensuite à l'aide de formules de récurrence on calcule les coefficients de la série (82.4). Il apparaît que $F(\zeta) = {}_1F_1(-i\xi, 1, ik\zeta)$ ($\xi = \beta / 2k$) est une fonction liée à la fonction hypergéométrique confluente de Whittaker [1]).

Le développement asymptotique de cette fonction est connu [2]):

$$ {}_1F_1(-i\xi, 1, ik\zeta) = \frac{e^{\frac{1}{2}\pi\xi}}{\Gamma(1+i\xi)}\left(1 - \frac{\xi^2}{ik\zeta}\right) e^{i\xi \ln k\zeta} - $$

$$ - \frac{ie^{\frac{1}{2}\pi\xi}}{\Gamma(1-i\xi)} \frac{e^{ik\zeta}}{k\zeta} e^{-i\xi \ln k\zeta} + \ldots \tag{82.5}$$

$\Gamma(z)$ est la fonction gamma. En prenant $\psi(r, \theta)$ tel que

$$\psi(r, \theta) = e^{-\frac{1}{2}\pi\xi}\Gamma(1 + i\xi) e^{ikz} {}_1F_1(-i\xi, 1, ik\zeta), \tag{82.6}$$

avec

$$\xi = \frac{e^2 Z_1 Z_2}{\hbar v}, \quad \zeta = r - z = r(1 - \cos\theta) \tag{82.7}$$

et où $v = p/\mu$ est la vitesse de la particule, on tire de (82.6) et de (82.5) pour $r, \zeta \to \infty$:

$$\psi(r, \theta)_{r, \zeta \to \infty} = I + A(0) S, \tag{82.8}$$

où

$$I = \left(1 - \frac{\xi^2}{ik(r - z)} + \ldots\right) e^{ikz + i\xi \ln k(r-z)}, \tag{82.9}$$

$$S = \frac{1}{r} e^{ikr - i\xi \ln kr} \tag{82.9'}$$

et

$$A(\theta) = \frac{e^2 Z_1 Z_2}{2\mu v^2} \operatorname{cosec}^2 \frac{\theta}{2} e^{-i[\xi \ln(1 - \cos\theta) - \pi - 2\eta_0]}, \tag{82.9''}$$

avec $e^{2i\eta_0} = \dfrac{\Gamma(1 + i\xi)}{\Gamma(1 - i\xi)}$. La comparaison de ces formules avec les formules usuelles de la théorie de diffusion montre qu'aussi bien l'onde incidente

[1]) E. T. Whittaker, G. N. Watson, *A course of Modern analysis*, 4th edition, Cambridge, At the University Press, 1927.

[2]) H. Massey, N. Mott, *The theory of Atomic Collisions*, Oxford, 1965.

e^{ikz} que l'onde réfléchie $\frac{e^{ikr}}{r}$ sont déformées par les facteurs logarithmiques $e^{i\xi \ln k(r-z)}$ et $e^{-i\xi \ln kz}$. Cette particularité du champ coulombien est due à ce que l'intensité décroît lentement en fonction de la distance, de sorte qu'il est capable de déformer les ondes quelle que soit la distance. Il n'existe donc pas dans un champ coulombien de solutions ayant la forme d'ondes planes ou d'ondes sphériques de type usuel. La section efficace différentielle $\sigma(\theta)$ dans l'angle θ est égale à $|A(\theta)|^2$:

$$\sigma(\theta) = \frac{e^4 Z_1^2 Z_2^2}{4\mu^2 v^4} \operatorname{cosec}^4 \frac{\theta}{2}. \tag{82.10}$$

Cette formule coïncide avec celle que nous avons établie en utilisant la méthode de Born (cf. (79.19)). Cependant les amplitudes $A(\theta)$ figurant dans (79.12) et (82.9″) ont des phases différentes. Cette différence sera petite si $\xi = \frac{e^2 Z_1 Z_2}{\hbar v} \ll 1$. C'est là la condition d'application de la méthode de Born au problème considéré.

Nous avons ainsi démontré que la formule classique de Rutherford décrivant la diffusion de particules dans un champ coulombien découle telle quelle, sans aucune correction de la mécanique quantique.

On notera cependant que lorsqu'il s'agit de la diffusion de particules identiques, par exemple, de particules α par les noyaux d'hélium ou de protons par les noyaux d'hydrogène, on observe de notables déviations à la formule de Rutherford, qui sont dues à des conditions spécifiques à la mécanique quantique, concernant la symétrie de la fonction d'onde dans le cas de particules identiques. La théorie de la diffusion mutuelle de particules identiques est exposée au § 134. Pour conclure ce chapitre nous donnons ci-dessous l'expression de la matrice de diffusion $S(k, l)$ pour le cas d'une diffusion dans un champ coulombien. Pour établir cette matrice on doit développer $A(\theta)$ (82.9″) en une série suivant les polynômes de Legendre (80.15). Mettant à profit l'orthogonalité de ces polynômes on obtient alors:

$$e^{2i\eta_l(k)} - 1 = ik \int_0^\pi A(\theta) P_l(\cos\theta) \sin\theta \, d\theta. \tag{82.11}$$

Nous nous abstiendrons de donner ici la suite des calculs ardus conduisant au résultat final:

$$S(k, l) \equiv e^{2i\eta_l(k)} = \frac{\Gamma(l+1+i\xi)}{\Gamma(l+1-i\xi)}, \tag{82.12}$$

où Γ est la fonction gamma.

Pour rendre ces formules utilisables dans le cas d'une force d'attraction entre les particules, il convient de remplacer dans toutes les formules ξ par $-\xi$.

CHAPITRE XIV

THÉORIE DES TRANSITIONS QUANTIQUES

§ 83. Position du problème

L'une des tâches les plus importantes de la mécanique quantique est le calcul de la probabilité de transition d'un état quantique à un autre. Ce problème peut être énoncé de la manière suivante. Supposons qu'à l'instant $t = 0$ nous ayons un ensemble pur de plusieurs systèmes, caractérisé par ce qu'une des grandeurs mécaniques, la grandeur L par exemple, a une valeur bien déterminée $L = L_n$. Un tel ensemble sera décrit par la fonction d'onde $\psi_n(x)$ qui est la fonction propre de l'opérateur $\hat{L}$ et qui se rapporte à la valeur propre $L = L_n$ [1]). On dira que les systèmes d'un tel ensemble se trouvent dans l'état quantique n.

Au cours du temps l'état du système peut changer soit par suite de l'action de champs extérieurs, soit en raison de causes intrinsèques.

Aussi à un instant t notre ensemble devra être décrit par une nouvelle fonction d'onde: $\psi_n(x, t)$. Ce nouvel ensemble dérivé de l'ensemble initial sera en règle générale un ensemble dont la grandeur L aura une valeur indéterminée [2]).

Si nous soumettons les systèmes de cet ensemble à un tri d'après les valeurs de L, ce qui correspond à une décomposition spectrale par rapport à L, on obtient un nouvel ensemble (qui sera un ensemble mixte, cf. § 17). Un premier groupe de systèmes sera alors caractérisé par $L = L_m$ et constituera donc un ensemble pur, décrit par la fonction d'onde $\psi_m(x)$ $[\hat{L}\psi_m(x) = L_m \psi_m(x)]$, tandis qu'un autre groupe de systèmes sera caractérisé par $L = L_{m'}$ et constituera un autre ensemble pur $\psi_{m'}(x)$, etc. On dira que les systèmes qui appartiennent au nouvel ensemble avec $L = L_m$ $(m \neq n)$ ont effectué une *transition quantique de l'état n à l'état m.*

---

[1]) En général un état peut être caractérisé non par une, mais par plusieurs grandeurs mécaniques $L, M, N, \ldots$ Dans ce dernier cas la fonction d'onde devra avoir plusieurs indices $\psi_{n, r, s} \ldots$

[2]) Exception faite du cas où L représente une intégrale de mouvement. On a alors $\psi_n(x, t) = \psi_n(x) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}$ et l'état $\psi_n(x, t)$ est caractérisé lui aussi par une valeur unique de $L = L_n$.

On peut résumer ces considérations par le schéma suivant:

$$\begin{array}{lll} t = 0 & t & \left\{\begin{array}{ll} \cdots \to \psi_m(x), & L = L_m \\ \cdots \to \psi_{m'}(x), & L = L_{m'} \\ \cdots \to \psi_{m''}(x), & L = L_{m''} \\ & \\ \cdots \to \cdots\cdots\cdots\cdots & \end{array}\right. \\ \psi = \psi_n(x) \to & \psi' = \psi_n(x, t) = & \\ & = \sum\limits_m c_{mn}(t)\, \psi_m(x) & \\ L = L_n & L \text{ indéterminé} & \end{array}$$

La flèche courte en trait plein signifie que l'ensemble s'est modifié spontanément, sans intervention d'une mesure, donc sans aucune décomposition spectrale par rapport à la grandeur L. La modification que subit l'ensemble peut être déterminée à l'aide de l'équation de Schrödinger. La somme (par rapport à m) indique que ce nouvel état de l'ensemble est une superposition d'états caractérisés par différentes valeurs de L. Les flèches en pointillé indiquent les modifications que subit l'ensemble lorsqu'il est soumis à l'instant t à une décomposition spectrale. Nous savons (cf. § 17) qu'une telle décomposition se produit notamment lors des mesures. Autrement dit ces flèches en pointillé représentent une « réduction du paquet d'ondes » lors de laquelle la superposition $\psi_n(x, t)$ se transforme en l'un des états particuliers $\psi_m(x)$. Une fois cette réduction réalisée on peut parler de transition quantique de l'état $L = L_n$ à un autre état $L = L_m$, par exemple.

Par conséquent la *notion de transition quantique* suppose nécessairement non seulement la fixation de l'état initial (n), mais aussi celle de l'*état final* (m). Nous attirons spécialement l'attention du lecteur sur ce dernier point parce que la fixation de l'état final *modifie* l'état des systèmes de l'ensemble. Une telle fixation de l'état final se produit spontanément dans toutes les interactions sélectives par rapport à la grandeur L (notamment lors des mesures de cette grandeur), et provoquant donc une décomposition spectrale de l'ensemble $\psi_n(x, t)$ suivant les états particuliers $\psi_m(x)$.

Précisons maintenant ce que l'on entend par *probabilité de transition* d'un état n à un état m. D'après la théorie générale (§ 22) la quantité $P_{mn}(t) = |c_{mn}(t)|^2$ représente la probabilité de trouver $L = L_m$ dans l'état $\psi_n(x, t)$ (voir schéma ci-dessus)[1]. Comme au temps $t = 0$ $P_{mn}(0)$ est égal à zéro si $m \neq n$ (pour $m = n$, $P_{mn}(0) = 1$), la probabilité $P_{mn}(t)$ (pour $m \neq n$) est appelée probabilité de transition de l'état $\psi_n(x)$ avec $L = L_n$ à l'état $\psi_m(x)$ avec $L = L_m$ pendant le temps t. En effet lorsque $m \neq n$, $P_{mn}(t)$ est la probabilité de trouver à l'instant t la valeur $L = L_m$, qui n'existait pas dans notre ensemble à l'instant $t = 0$, étant donné que $P_{mn}(0) = 0$. Les problèmes les plus importants de la théorie des transitions quantiques se rapportent au calcul des probabilités de transition d'un état d'énergie E_n à un état d'énergie E_m, ou comme on le dit couramment, des *probabilités de transition d'un*

[1] La présence de l'indice supplémentaire n auprès de c_{mn} sert à indiquer l'état initial. Au § 22 nous n'avons pas apporté cette précision.

niveau quantique à un autre niveau quantique. Notons à ce propos que si une particule (ou d'une façon plus générale un système) se trouve soumis à l'action d'un champ extérieur variable dans le temps, la notion d'énergie potentielle et donc celle de l'énergie totale est dénuée de sens (cette remarque ne concerne pas l'énergie cinétique). Aussi dans le cas le plus général la question de transition d'une particule d'un niveau quantique à un autre n'a de sens que lorsque la cause déterminant cette transition agit pendant un intervalle de temps fini, compris entre $t = 0$ et $t = T$, par exemple. Hors de cet intervalle de temps l'énergie totale est intégrale de mouvement et sa valeur peut être déterminée à l'aide de mesures convenables (cf. §§ 111 et 112). La résolution de l'équation de Schrödinger permettant de déterminer $\psi(x, t)$ à partir de $\psi(x, 0)$ est fort ardue. On n'arrive à obtenir des résultats d'une validité générale que dans le cas où les transitions d'un niveau à un autre sont déterminées par des actions extérieures suffisamment faibles pour que l'on puisse les considérer comme des perturbations.

Si cette dernière condition est remplie l'équation de Schrödinger peut s'écrire sous la forme

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}^0(x)\,\psi + \hat{W}(x, t)\,\psi, \tag{83.1}$$

où $\hat{H}^0(x)$ est l'opérateur de l'énergie totale en l'absence de toute perturbation, et $\hat{W}(x, t)$ la perturbation. Lorsque la perturbation est faible on peut assimiler l'opérateur $\hat{H}^0(x)$ à l'opérateur de l'énergie totale, ce qui entraîne que la mise en action ou la suppression de la perturbation n'a qu'une importance secondaire.

Pour déterminer la probabilité de transition $P_{mn}(t)$ d'un niveau E_n à un niveau E_m on utilise la représentation d'interaction (cf. § 45). Dans cette représentation on cherche une solution de l'équation (83.1) qui soit, conformément à (45.6), de la forme

$$\psi(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t}\,\Phi(x, t). \tag{83.2}$$

Pour la commodité des calculs ultérieurs on passera de la représentation en « x » à la représentation en « E ». A cette fin on développe la fonction à déterminer $\Phi(x, t)$ en une série suivant les fonctions propres $\psi_k(x)$ de l'opérateur $\hat{H}^0$:

$$\Phi(x, t) = \sum_k c_k(t)\,\psi_k(x).$$

Portons dans (83.1) cette dernière formule, ainsi que (83.2). En multipliant le premier membre de l'expression obtenue par $\psi_m^*(x)$ et en intégrant par rapport à x, on obtient l'équation de Schrödinger dans la représentation d'interaction exprimée en fonction de la variable énergétique:

$$i\hbar \frac{dc_m(t)}{dt} = \sum_k W_{mk}(t)\,e^{i\omega_{mk}t}\,c_k(t). \tag{83.3}$$

En écrivant cette formule il a été tenu compte de ce que $e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t}\psi_k(x)= = e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t}\psi_k(x)$. La quantité

$$V_{mk} = W_{mk}(t)\, e^{i\omega_{mk}t} = e^{i\omega_{mk}t}\int \psi_m^*(x)\, \hat{W}(x, t)\, \psi_k(x)\, dx \qquad (83.4)$$

est l'élément de la matrice de l'énergie de perturbation $\hat{W}(x, t)$ dans la représentation d'interaction, et $\omega_{mk} = \frac{E_m - E_k}{\hbar}$ est la fréquence de Bohr correspondant à la transition $E_m \to E_k$. Comme on a supposé qu'à l'instant $t = 0$ le système se trouvait dans l'état $E = E_n$, dans cet état initial on a:

$$c_k(0) = 1, \quad \text{si } k = n, \quad \text{et } c_k(0) = 0, \quad \text{si } k \neq n. \qquad (83.5)$$

La probabilité de ce qu'à l'instant t [1]) le système se trouve dans l'état $E = E_m$ vaut $|c_m(t)|^2$. Aussi la probabilité de transition de l'état E_n à l'état E_m au temps t est égale à:

$$P_{mn}(t) = |c_m(t)|^2. \qquad (83.6)$$

Le problème consiste donc à déterminer les quantités $c_k(t)$ à l'aide de l'équation (83.3) avec les conditions initiales (83.5).

Nous considérerons $\hat{W}(x, t)$ comme une perturbation faible. Pour arriver à une solution de (83.3) on commencera par remarquer que si l'on néglige complètement $\hat{W}$, les quantités $c_k(t)$ seront constantes. Aussi en qualité d'approximation d'ordre zéro, on peut adopter pour valeur de $c_k^0(t)$ sa valeur initiale (83.5):

$$c_k^0(t) = \delta_{nk}. \qquad (83.7)$$

En substituant ces valeurs dans le second membre de (83.3) nous obtenons l'équation de première approximation de $c_m^{(1)}(t)$:

$$i\hbar\, \frac{dc_m^{(1)}(t)}{dt} = \sum_k W_{mk}(t)\, e^{i\omega_{mk}t}\, c_k^0 = W_{mn}(t)\, e^{i\omega_{mn}t}. \qquad (83.8)$$

On en tire

$$c_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t W_{mn}(\tau)\, e^{i\omega_{mn}\tau}\, d\tau + \delta_{mn}. \qquad (83.9)$$

En portant cette première approximation de $c_m^{(1)}(t)$ dans le second membre de (83.3) on obtient l'équation de deuxième approximation

$$i\hbar\, \frac{dc_m^{(2)}(t)}{dt} = \sum_k W_{mk}(t)\, e^{i\omega_{mk}t}\, c_k^{(1)}(t). \qquad (83.10)$$

[1]) Cf. § 22.

Or comme les $c_k^{(1)}(t)$ sont des fonctions de temps (83.9) que nous connaissons, l'intégration de (83.10) par rapport au temps nous permet de déterminer $c_m^{(2)}(t)$ en deuxième approximation. On peut mener cette même procédure plus loin pour arriver à des valeurs de plus en plus précises de $c_m(t)$. On notera cependant que l'on devra calculer soit un grand nombre d'approximation successive, soit se limiter à des intervalles de temps t courts. Mais si $\hat{W}(x, t)$ est petit, la première ou la deuxième approximation sont amplement suffisantes.

Dans ce qui suit nous considérerons divers cas particuliers de perturbations et de systèmes.

§ 84. Probabilités des transitions déterminées par des perturbations variables dans le temps

Calculons maintenant la probabilité de transition d'un niveau quantique E_n à un autre niveau E_m sous l'action d'une perturbation $W(x, t)$ variant dans le temps. Supposons que la perturbation est nulle pour $t < 0$ et pour $t > T$. Si on suppose que $W_{mn}(t)$ est tellement faible que la première approximation reste valable pour $t = T$, nous pouvons calculer à l'aide de (83.9) l'amplitude $c_m^{(1)}(t)$ pour $t \gg T$:

$$c_m^{(1)} = \frac{1}{i\hbar}\int_0^T W_{mn}(\tau)\, e^{i\omega_{mn}\tau}\, d\tau = \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} W_{mn}(\tau)\, e^{i\omega_{mn}\tau}\, d\tau, \quad m \neq n. \tag{84.1}$$

(Notons que pour $t > T$, $c_m^{(1)}$ ne dépend plus du temps puisque l'énergie est une intégrale du mouvement.)

L'expression de $c_m^{(1)}(t)$ que nous venons d'obtenir se laisse interpréter comme suit. La perturbation $W(x, t)$ peut être développée en une intégrale de Fourier:

$$W(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} W(x, \omega)\, e^{-i\omega t}\, d\omega. \tag{84.2}$$

En appliquant le théorème de Fourier

$$W(x, \omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} W(x, t)\, e^{i\omega t}\, dt. \tag{84.3}$$

L'élément de matrice de perturbation (83.4) peut s'écrire compte tenu de (84.2) sous la forme suivante

$$W_{mn}(t) = \int \psi_m^*(x) W(x, t)\, \psi_n(x)\, dx =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t}\, d\omega \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^*(x) W(x, \omega)\, \psi_n(x)\, dx = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t}\, W_{mn}(\omega)\, d\omega, \tag{84.4}$$

où $W_{mn}(\omega)$ est l'élément de matrice de la composante de Fourier de fréquence ω. Appliquant à (84.4) le théorème de Fourier nous obtenons

$$W_{mn}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} W_{mn}(t)\, e^{i\omega t}\, dt. \tag{84.5}$$

En identifiant (84.5) avec (84.1) on voit que

$$c_m^{(1)} = \frac{2\pi}{i\hbar} W_{mn}(\omega_{mn}). \tag{84.6}$$

Notre approximation est légitime si $c_m^{(1)}$ est petit (c'est une condition indispensable puisque $c_m^{(0)}(0) = 0$). D'après (83.6) et (84.6) la probabilité de transition de l'état E_n à l'état E_m est égale à

$$P_{mn} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} \mid W_{mn}(\omega_{mn}) \mid^2. \tag{84.7}$$

Cette formule exprime un résultat important. Nous voyons que $P_{mn} \neq 0$ lorsque $W_{mn}(\omega_{mn}) \neq 0$, ce qui signifie que la transition du niveau E_n au niveau E_m n'est possible que dans le cas où le spectre de la perturbation comporte la fréquence $\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar}$. *Cela signifie que la transition présente un caractère résonant. Le système quantique se comporte comme s'il était constitué par un ensemble d'oscillateurs dont les fréquences propres étaient égales à la fréquence de Bohr* ω_{mn}. Sous l'action d'une excitation extérieure variable ne sont excités que les oscillateurs dont les fréquences coïncident avec celles que l'on trouve dans le spectre des fréquences de la perturbation appliquée. Dans ce qui suit nous donnerons des exemples d'applications de la formule (84.7) à des problèmes d'optique importants.

La formule (84.7) a été établie pour le cas de transitions dans un spectre énergétique discret. Pour le cas d'un spectre d'énergie continu elle doit être modifiée en conséquence. Examinons quelles modifications il faut apporter à cette formule pour passer d'un spectre discret à un spectre continu, en admettant que le système présente ces deux types de spectres (c'est le cas des spectres d'énergie des atomes).

Les états d'un spectre continu sont caractérisés par des paramètres qui varient de façon continue. Désignons-les par α, β, γ (ce pourrait être les trois composantes de l'impulsion de la particule p_x, p_y, p_z). Pour faciliter les écritures nous n'utiliserons de façon explicite qu'un seul de ces paramètres que nous désignerons par α. L'énergie sera fonction de ces paramètres $E = E(\alpha)$. La fonction d'onde correspondante sera $\psi_\alpha(x)$. Dans ces conditions nous verrons apparaître dans (83.2) en plus de la somme étendue à tous les états du spectre discret une intégrale étendue à tous les états du spectre continu (intégration par rapport à α):

$$\psi(x, t) = \sum_k c_k(t)\, \psi_k(x)\, e^{-i\frac{E_k}{\hbar}t} + \int c_\alpha(t)\, \psi_\alpha(x)\, e^{-i\frac{E(\alpha)}{\hbar}t}\, d\alpha. \tag{84.8}$$

En admettant que les fonctions $\psi_\alpha(x)$ sont normées à $\delta(\alpha-\alpha')$ et en reprenant les calculs qui mènent de (83.1) à (83.8) nous obtenons

$$c_\alpha^{(1)} = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t W_{\alpha n}(\tau)\, e^{i\frac{E(\alpha)-E_n}{\hbar}\tau}\, d\tau, \tag{84.9}$$

si l'état initial du système était E_n et que

$$W_{\alpha n}(t) = \int \psi_\alpha^*(x) W(x, t)\, \psi_n(x)\, dx. \tag{84.10}$$

La marche des calculs ultérieurs dépend des hypothèses concernant la forme de la variation en fonction du temps de $W(x, t)$. Nous admettrons que cette dépendance est monochromatique (dans le cas de transitions entre des niveaux d'un spectre discret on doit obligatoirement tenir compte de la non-monochromaticité des perturbations réelles, tandis que dans le cas de spectres continus ce n'est pas obligatoire, car on peut considérer les perturbations réelles comme monochromatiques). Nous poserons donc

$$W(x, t) = W(x)\, e^{i\omega t} + W^*(x)\, e^{-i\omega t}. \tag{84.11}$$

On a alors

$$W_{\alpha n}(t) = W_{\alpha n}\, e^{i\omega t} + W_{\alpha n}^* e^{-i\omega t}, \tag{84.12}$$

où $W_{\alpha n}$ et $W_{\alpha n}^*$ sont les éléments de matrice des composantes de Fourier de $W(x, t)$. En portant (84.12) dans (84.9) et en intégrant l'expression obtenue par rapport au temps, on obtient

$$c_\alpha^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} W_{\alpha n} \frac{e^{\frac{i}{\hbar}[E(\alpha)-E_n+\hbar\omega]t}-1}{\frac{i}{\hbar}[E(\alpha)-E_n+\hbar\omega]} + \frac{1}{i\hbar} W_{\alpha n}^* \frac{e^{\frac{i}{\hbar}[E(\alpha)-E_n-\hbar\omega]t}-1}{\frac{i}{\hbar}[E(\alpha)-E_n-\hbar\omega]}.$$

Comme $\omega > 0$, $E(\alpha) > 0$, $E_n < 0$, le premier terme du second membre est petit; le deuxième terme est par contre grand pour $E(\alpha) = E_n + \hbar\omega$. Nous ne garderons donc que le deuxième terme et la probabilité de transition du niveau E_n dans un intervalle délimité par α et $\alpha + d\alpha$ est alors égale à

$$|c_\alpha|^2\, d\alpha = \frac{|W_{\alpha n}|^2}{\hbar^2} \left| \frac{e^{\frac{i}{\hbar}[E\alpha-E_n-\hbar\omega]t}-1}{\frac{i}{\hbar}[E(\alpha)-E_n-\hbar\omega]} \right|^2 d\alpha. \tag{84.13}$$

La probabilité de transition de E_n dans l'intervalle α, $\alpha + d\alpha$ par seconde vaut

$$P_{\alpha n}\, d\alpha = \frac{d|c_\alpha|^2}{dt}\, d\alpha = \frac{2}{\hbar} |W_{\alpha n}|^2 \frac{\sin\frac{[E(\alpha)-E_n-\hbar\omega]t}{\hbar}}{E(\alpha)-E_n-\hbar\omega}\, d\alpha. \tag{84.14}$$

Pour les grandes valeurs de t le dernier facteur ne diffère d'une fonction δ que par le facteur π. On peut donc écrire la probabilité $P_{\alpha n} d\alpha$ sous la forme suivante

$$P_n(\alpha)\, d\alpha = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{\alpha n}|^2 \delta [E(\alpha) - E_n - \hbar\omega]\, d\alpha. \qquad (84.15)$$

Dans le cas où l'état d'un spectre continu est caractérisé par plusieurs paramètres α, β, γ, on trouvera, en reprenant les calculs ci-dessus, la probabilité de transition par seconde de l'état E_n dans une région α, $\alpha + d\alpha$; β, $\beta + d\beta$; γ, $\gamma + d\gamma$:

$$P_n(\alpha, \beta, \gamma)\, d\alpha\, d\beta\, d\gamma =$$
$$= \frac{2\pi}{\hbar} |W_{\alpha\beta\gamma, n}|^2 \delta [E(\alpha, \beta, \gamma) - E_n - \hbar\omega]\, d\alpha\, d\beta\, d\gamma. \qquad (84.16)$$

Il est tout aussi facile de calculer la probabilité de transition dans un spectre continu. Comme point de départ on prend l'état $\psi_{\alpha_0\beta_0\gamma_0}$ [ce qui correspond à $c_{\alpha\beta\gamma}(0) = \delta(\alpha - \alpha_0)\, \delta(\beta - \beta_0)\, \delta(\gamma - \gamma_0)$] et en procédant comme ci-dessus on obtient la probabilité de transition par seconde de l'état α_0, β_0, γ_0 dans un intervalle d'énergie α, $\alpha + d\alpha$; β, $\beta + d\beta$; γ, $\gamma + d\gamma$:

$$P_{\alpha_0\beta_0\gamma_0}(\alpha, \beta, \gamma)\, d\alpha\, d\beta\, d\gamma =$$
$$= \frac{2\pi}{\hbar} |W_{\alpha\beta\gamma, \alpha_0\beta_0\gamma_0}|^2 \delta [E(\alpha, \beta, \gamma) - E(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0) - \hbar\omega]\, d\alpha\, d\beta\, d\gamma. \qquad (84.17)$$

Ces formules reflètent également le caractère résonnant des transitions, étant donné que les probabilités ne sont différentes de zéro que pour les transitions satisfaisant à la condition

$$\hbar\omega = E(\alpha, \beta, \gamma) - E_n = \hbar\omega_{\alpha\beta\gamma, n} \qquad (84.18)$$

ou encore

$$\hbar\omega = E(\alpha, \beta, \gamma) - E(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0) = \hbar\omega_{\alpha\beta\gamma, \alpha_0\beta_0\gamma_0}, \qquad (84.18')$$

ce qui signifie que la *fréquence de l'action appliquée est égale à la fréquence de Bohr de la transition envisagée.*

Au point de résonance les probabilités calculées deviennent infinies. Cependant elles sont nulles à proximité de ce point [1]). De ce fait la probabilité de transition dans un intervalle d'énergie aussi étroit soit-il reste finie à condition que cet intervalle renferme le point de résonance. Pour s'en rendre compte il suffit de remplacer les paramètres α, β, γ servant à l'indexage des états d'un spectre continu par n'importe quels autres paramètres, au nombre desquels figure l'énergie. Soient E, a, b ces nouveaux paramètres. Comme ils sont fonctions de α, β, γ, on a:

$$d\alpha\, d\beta\, d\gamma = \rho(E, a, b)\, dE\, da\, db. \qquad (84.19)$$

---

[1]) Ce n'est pas tout à fait exact, puisque d'après (84.14) nous avons affaire non à la fonction δ, mais à une approximation à cette fonction. Cf. § 112.

$\rho(E, a, b)$ est appelé densité d'états *par intervalle d'énergie pour les intervalles a et b.*

Si nous portons cette expression de $d\alpha\, d\beta\, d\gamma$ dans les formules de probabilité (84.16) ou (84.17) et si nous intégrons l'expression obtenue par rapport à E, nous obtiendrons soit une valeur nulle dans le cas où l'intervalle d'intégration ne renferme pas le point de résonance, soit une valeur finie si le point de résonance est inclus dans l'intervalle d'intégration. Nous obtenons à partir de (84.16) et (84.17) les résultats suivants:

$$P_n(E, a, b)\, da\, db = \frac{2\pi}{\hbar} \mid W_{Eab,\, n} \mid^2 \rho(E, a, b)\, da\, db, \qquad (84.20)$$

$$P_{\alpha_0\beta_0\gamma_0}(E, a, b)\, da\, db = \frac{2\pi}{\hbar} \mid W_{Eab,\, \alpha_0\beta_0\gamma_0} \mid^2 \rho(E, a, b)\, da\, db. \qquad (84.21)$$

On remarquera que par E on entend la valeur de l'énergie qui découle des conditions de résonance (84.18) ou (84.18').

Dans le cas particulier où les paramètres α, β, γ représentent les trois composantes de l'impulsion de la particule p_x, p_y, p_z, il est commode de calculer l'impulsion de l'état final en utilisant un système de coordonnées sphériques p, θ, φ. On a alors

$$dp_x\, dp_y\, dp_z = p^2\, dp\, d\Omega, \qquad d\Omega = \sin\theta\, d\theta\, d\varphi. \qquad (84.22)$$

L'énergie de la particule est $E = \frac{p^2}{2\mu}$, ainsi $p^2\, dp = p^2 \frac{dp}{dE}\, dE = \mu p\, dE$. En substituant cette valeur dans (84.22) et en identifiant le résultat obtenu avec (84.19), on a

$$\rho(E, \theta, \varphi) = \rho(E) \sin\theta, \qquad \rho(E) = \mu p = \frac{1}{2}(2\mu)^{3/2} E^{1/2}. \qquad (84.23)$$

En portant ce dernier résultat dans (84.20) et (84.21) on obtient

$$P_n(E, \theta, \varphi)\, d\Omega = \frac{2\pi}{\hbar} \mid W_{E\theta\varphi,\, n} \mid^2 \rho(E)\, d\Omega, \qquad (84.24)$$

$$P_{\alpha_0\beta_0\gamma_0}(E, \theta, \varphi)\, d\Omega = \frac{2\pi}{\hbar} \mid W_{E\theta\varphi,\, \alpha_0\alpha_0\gamma_0} \mid^2 \rho(E)\, d\Omega. \qquad (84.25)$$

Ces formules donnent la probabilité de transition par seconde de l'état n ou α_0, β_0, γ_0 dans un état d'énergie E; l'impulsion de la particule se situe alors dans l'angle solide $d\Omega$.

§ 85. Transitions déterminées par des perturbations indépendantes du temps

Si la perturbation appliquée ne dépend pas du temps nous pouvons considérer des solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger $\psi(x)\, e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$; le problème se trouve ramené alors à la résolution de l'équation

$$\hat{H}^0 \psi(x) + \hat{W}(x)\, \psi(x) = E\psi(x).$$

Or nous connaissons déjà les méthodes de calcul approché de cette équation. On peut cependant traiter ce problème du point de vue de la théorie des transitions quantiques. Les deux procédés conduisent aux mêmes résultats [1]).

Pour calculer la probabilité d'une transition provoquée par une perturbation indépendante du temps, il suffit de poser $\omega = 0$ dans les formules (84.16) et (84.17). Les conditions (84.18) et (84.18') s'écrivent alors

$$E(\alpha, \beta, \gamma) = E_n \quad \text{ou} \quad E(\alpha, \beta, \gamma) = E(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0), \tag{85.1}$$

ce qui signifie que les seules transitions réalisables sont celles qui n'entraînent pas de variation d'énergie. C'est une conséquence de la théorie générale puisque dans le cas considéré l'énergie se présente comme une intégrale de mouvement. Par conséquent, les transitions déterminées par une perturbation indépendante du temps doivent être telles qu'elles s'accompagnent soit d'une nouvelle répartition de l'énergie entre les différentes parties du système concerné, soit qu'elles donnent lieu à la variation d'autres grandeurs mécaniques (par exemple, la direction de l'impulsion de la particule).

Conformément à ces considérations la probabilité par unité de temps d'une transition dans un spectre continu de l'état $E(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)$ à l'état E_0, a, $a + da$, b, $b + db$ s'obtient directement à partir de (84.21)

$$P_{\alpha_0 \beta_0 \gamma_0}(E_0, a, b)\, da\, db = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{E_0 ab, \alpha_0 \beta_0 \gamma_0}|^2 \rho(E_0, a, b)\, da\, db, \tag{85.2}$$

et si α, β, γ représentent des impulsions, on aura

$$P_{p_x^0, p_y^0, p_z^0}(E_0, \theta, \varphi)\, d\Omega = \frac{2\pi}{\hbar} \left| W_{E_0, \theta, \varphi, p_x^0, p_y^0, p_z^0} \right|^2 \rho(E_0)\, d\Omega. \tag{85.3}$$

La forme de ces formules est la même que celles de (84.21) et (84.25) et elles n'en diffèrent que par la condition de résonance (85.1) exprimant la *loi de conservation de l'énergie*.

Remarquons que dans les cas où la perturbation est indépendante du temps, il n'y a aucune raison de ne considérer que les transitions entre des états discrets, puisque la condition de l'égalité des énergies des états initial et final n'est remplie que dans des cas exceptionnels.

[1]) Cf. § 112, où l'on applique la méthode des transitions à l'étude des collisions, et le § 78, où ce même problème est résolu par la méthode des états stationnaires.

CHAPITRE XV

RAYONNEMENT, ABSORPTION ET DIFFUSION DE LA LUMIÈRE PAR LES SYSTÈMES ATOMIQUES

§ 86. Quelques remarques préliminaires

L'ensemble des questions relatives à l'interaction de la lumière et de microparticules sont du cadre de la mécanique quantique. Ces questions ne sauraient être adéquatement traitées sans faire intervenir des principes supplémentaires concernant la génération et la disposition du champ électromagnétique. On peut cependant avancer fort avant dans l'étude de ce problème par la mise en œuvre de la théorie semi-phénoménologique de rayonnement d'Einstein, qui est essentiellement basée sur les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion lors de l'interaction des systèmes quantiques et des champs électromagnétiques des rayonnements.

Effectivement le comportement de systèmes quantiques dans un champ électromagnétique donné se situe bien dans le cadre des problèmes de la mécanique. Aussi pouvons-nous, en mettant en œuvre la théorie des transitions quantiques, calculer la probabilité de ce qu'un atome soumis à l'action d'une lumière incidente passe à un état excité ou au contraire passe d'un état excité à un état de plus faible énergie. Dans le premier cas l'énergie de l'atome se trouvera accrue de la quantité $E_m - E_n$, E_n étant l'énergie de l'état initial et E_m celle de l'état excité, et dans le second cas l'énergie de l'atome sera diminuée d'autant. Considérons d'abord le premier processus.

Si nous admettons que l'énergie supplémentaire acquise par l'atome $E_m - E_n$ provient du champ électromagnétique, nous identifions la probabilité de transition de l'atome de l'état E_n à l'état E_m avec la probabilité d'absorption par l'atome d'une quantité d'énergie lumineuse égale à $E_m - E_n$, donc de la quantité qui figure dans la théorie d'Einstein (probabilité d'absorption d'un quantum de lumière). Pour qu'une telle identification soit possible (ne soit pas en contradiction avec la mécanique quantique), il est nécessaire que la transition de l'atome de l'état E_n à l'état E_m ne devienne possible que lorsque la différence d'énergie $E_m - E_n$ est égale à l'énergie d'un quantum de la lumière incidente $\hbar\omega$; ceci revient à exiger que soit remplie la condition de Bohr:

$$\hbar\omega = E_m - E_n. \tag{86.1}$$

Or nous savons que d'après la théorie des transitions quantiques c'est ce qui se produit effectivement puisque la transition $E_n \to E_m$ n'est possible

que si le spectre de l'action appliquée comporte la fréquence $\omega = \frac{E_m - E_n}{\hbar} = \omega_{mn}$. Dans le cas à l'étude cela revient à dire que l'on doit trouver cette fréquence dans le spectre de la lumière incidente, ou encore qu'il doit y avoir des quanta de lumière d'une énergie égale à

$$\varepsilon = \hbar\omega = E_m - E_n. \tag{86.2}$$

Nous savons en outre que la transition $E_n \to E_m$ est entièrement déterminée par la composante de la perturbation qui dépend du temps selon une loi harmonique avec une fréquence ω_{mn}. Si nous imaginons que la lumière incidente est décomposée en un ensemble d'ondes monochromatiques, la transition $E_n \to E_m$ est entièrement assurée par l'onde de fréquence ω_{mn} et d'énergie des quanta $\varepsilon = \hbar\omega_{mn}$.

Si on applique la loi de conservation de l'énergie à la transition de l'atome de son état excité E_m à un état inférieur E_n, déterminée sous l'action de la lumière cette transition doit être traitée comme l'émission d'un quantum de lumière d'énergie $\varepsilon = E_m - E_n$. Nous pouvons calculer la probabilité de cette transition; elle sera égale à la probabilité de l'émission stimulée de la théorie d'Einstein (probabilité de rayonnement sous l'influence d'un rayonnement incident).

Nous ne pouvons cependant pas étudier dans le cadre de la mécanique le troisième processus, celui de l'*émission spontanée d'un atome*, qui se produit même en l'absence de toute action extérieure, donc en l'absence d'un rayonnement incident. Si un atome se trouve dans un état excité en l'absence de toute action extérieure, la mécanique quantique affirme qu'il peut se trouver dans cet état pendant un temps indéfiniment long. Nous savons en effet (§ 30) que les états d'énergie bien déterminée sont des états stationnaires et que l'énergie est une intégrale de mouvement. Cependant l'expérience montre que l'atome peut passer spontanément à son état normal en rayonnant de la lumière.

Cette contradiction n'est aucunement étonnante. Dès le début nous nous sommes assigné un problème purement mécanique, celui du mouvement de l'électron dans un champ extérieur donné (par exemple, dans le champ électrostatique créé par le noyau atomique), sans tenir compte de ce qu'un électron en mouvement crée un champ électromagnétique qui réagit sur l'électron. Autrement dit nous ignorons la réaction du champ créé par l'électron sur l'électron qui l'a produit.

Nous retrouvons une situation semblable en mécanique classique. Lorsque nous considérons le mouvement d'une particule chargée, déterminé par exemple par une force quasi élastique, nous arrivons à la conclusion qu'une particule qui était initialement douée d'une énergie E conservera cette même valeur de l'énergie. Mais si nous tenons compte de ce qu'une particule chargée en mouvement crée un champ électromagnétique qui agit sur elle-même, nous arrivons à la conclusion que cette particule doit perdre de l'énergie sous forme d'un rayonnement de lumière. On sait que la théorie classique aboutit à la formule suivante pour l'énergie

$\frac{dE}{dt}$ rayonnée par unité de temps par une particule en mouvement harmonique de fréquence ω_0 et ayant un moment électrique $\mathbf{D}_{cl}$ [1]):

$$\frac{dE}{dt} = \frac{2\omega_0^4}{3\,c^3}\,\overline{(\mathbf{D}_{cl})^2}, \tag{86.3}$$

$\overline{(\mathbf{D}_{cl})^2}$ représente la valeur moyenne dans le temps de $(\mathbf{D}_{cl})^2$. La réaction sur la particule du rayonnement produit freine la particule qui s'arrête finalement.

Le problème du rayonnement où l'on doit tenir compte de la réaction sort du cadre de la mécanique quantique; il est du ressort de l'électrodynamique quantique. Dans notre cours nous n'avons pas l'intention de traiter des problèmes de l'électrodynamique quantique, qui sont d'ailleurs loin d'être entièrement élucidés [2]). Nous pouvons tourner cette question en postulant conformément à la théorie d'Einstein que le rayonnement spontané peut avoir lieu.

Si nous pouvons calculer par les procédés de la mécanique quantique la probabilité de l'absorption de la lumière, nous pourrons alors, en utilisant la relation universelle (5.11) de la théorie d'Einstein entre les probabilités d'absorption et d'émission calculer cette dernière quantité.

§ 87. Absorption et émission de la lumière

Conformément à ce que nous venons de dire, pour traiter le problème de l'absorption ou de l'émission de la lumière, nous devons calculer la probabilité de transition de l'atome d'un niveau quantique à un autre sous l'action d'une lumière incidente. Nous devons déterminer tout d'abord l'interaction de l'électron optique de l'atome avec l'onde lumineuse.

Supposons que nous ayons affaire avec de la lumière polarisée, dont le vecteur champ électrique est $\mathcal{E}(x, t)$. En plus du champ électrique il y a le champ magnétique $\mathcal{H}(x, t)$ de l'onde; devant l'effet qu'exerce sur l'électron le champ électrique on peut négliger celui du champ magnétique [3]). Selon que le champ électrique $\mathcal{E}(x, t)$ varie ou ne varie pas d'une façon notable le long de l'étendue de l'atome, l'action qu'il exerce est essentiellement différente. Il est facile d'établir un critère pour dépar-

---

[1]) Voir par exemple I. Tamm, *Fundamentals of the Theory of Electricity*, Mir Publishers, Moscow, 1979 (traduit du russe).

[2]) La théorie quantique de rayonnement permet de justifier la théorie d'Einstein. Voir à ce sujet les ouvrages: P. A. M. Dirac, *Principes de mécanique quantique* et W. Heitler, *The quantum theory of radiation*, Oxford, 1954.

[3]) La force qu'exerce le champ magnétique sur l'électron est la force de Lorentz $\mathbf{F} = \frac{e}{c}[\mathbf{v}\,\mathcal{H}]$, où $\mathbf{v}$ est la vitesse de l'électron et c la vitesse de la lumière. La force qu'exerce le champ électrique vaut $e\mathcal{E}$. Dans une onde lumineuse $\mathcal{E}$ et $\mathcal{H}$ sont égaux, aussi l'effet qu'exerce le champ magnétique est v/c fois plus faible que celui du champ électrique. La vitesse de l'électron dans l'atome étant 100 fois plus petite que c, l'action du champ magnétique est donc 100 fois plus faible.

tager ces deux cas. Supposons que la lumière incidente soit monochromatique (ou presque monochromatique) de longueur d'onde λ. On a alors

$$\mathcal{E}(x, t) = \mathcal{E}_0 \cos\left(\omega_0 t - \frac{2\pi x}{\lambda}\right) \tag{87.1}$$

(ici $\omega_0 = 2\pi c/\lambda$). Notre intérêt porte évidemment non sur la répartition du champ dans tout l'espace, mais seulement dans la région occupée par l'atome. Soit a la dimension de l'atome [1]). Plaçons l'origine des coordonnées au centre de l'atome. Dans les limites de l'étendue occupée par l'atome la phase de l'onde $2\pi x/\lambda$ peut varier d'une quantité approximativement égale à $\pm 2\pi a/\lambda$; si les dimensions de l'atome sont beaucoup plus petites que la longueur d'onde de la lumière incidente, on peut négliger la variation de phase qui s'y produit; à tout instant on peut poser que le champ à l'intérieur de l'atome est

$$\mathcal{E}(x, t) = \mathcal{E}_0 \cos(\omega_0 t), \tag{87.1'}$$

donc identique en tous les points de la région occupée par l'atome. La condition de la petitesse de l'atome devant la longueur d'onde de la lumière incidente se trouve largement remplie (pour $\lambda \gg 10^{-8}$ cm, puisque $a \approx$ $\approx 10^{-8}$ cm). La lumière ultraviolette et la lumière visible ont des longueurs d'onde des miliers de fois plus grandes que 10^{-8} cm, de sorte que la condition $\lambda \gg a$ est pleinement satisfaite. Il en va tout autrement pour les rayons X, puisque dans cette région du spectre la longueur d'onde n'est pas toujours plus grande que les dimensions de l'atome [2]). Le problème concernant l'action exercée par les rayons X est dans ce cas plus compliqué. Nous examinerons d'abord le premier cas, celui où la longueur d'onde est beaucoup plus grande que les dimensions de l'atome. Nous rejetons l'hypothèse selon laquelle la lumière incidente est monochromatique, mais en supposant toutefois que toutes les longueurs d'onde figurant dans le spectre sont grandes devant les dimensions de l'atome. Dans ces conditions à l'intérieur de l'atome règne le champ électrique de l'onde lumineuse, ayant la même intensité en tout point de la région occupée par l'atome, mais qui varie dans le temps; désignons ce champ par

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}(t). \tag{87.2}$$

Avec les hypothèses que nous avons faites il est facile de déterminer la forme de l'interaction de l'électron avec le champ électrique de l'onde lumineuse (87.2) et ce sans avoir recours au hamiltonien général décrivant le comportement de l'électron dans un champ électromagnétique

---

[1]) a est le rayon de la région de l'espace où les fonctions d'onde sont sensiblement différentes de zéro.

[2]) Bien souvent on étudie l'action des rayons X sur les électrons des couches internes (couche K). Pour les éléments de grand numéro atomique les dimensions de la couche K sont notablement plus petites que celle de la couche électronique externe. Ce fait permet d'étendre la gamme de longueurs d'onde pour lesquelles on peut négliger la variation de la phase du champ.

appliqué. Le champ (87.2) se laisse calculer à partir du potentiel scalaire $\varphi(\mathbf{r}, t) = -\mathcal{E}\mathbf{r} = -(\mathcal{E}_x x + \mathcal{E}_y y + \mathcal{E}_z z)$; la fonction de force d'un électron situé au point $\mathbf{r}$ et soumis à ce champ sera donc

$$W(\mathbf{r}, t) = -e\varphi = +e(\mathcal{E}\mathbf{r}) = -\mathcal{E}\mathbf{D}, \tag{87.3}$$

où $\mathbf{D} = -e\mathbf{r}$ est le moment électrique de l'électron, si $\mathbf{r}$ représente le rayon vecteur reliant le noyau à l'électron [1]). En introduisant le vecteur unité $\mathbf{l}$, parallèle à la direction du champ $\mathcal{E}(t) = \mathbf{l}\cdot\mathcal{E}(t)$ nous pouvons écrire (87.3) sous la forme

$$W(\mathbf{r}, t) = -\mathcal{E}(t)\cdot(\mathbf{lD}). \tag{87.4}$$

En désignant par $\hat{H}^0$ l'opérateur de l'énergie totale de l'électron, l'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}, t)$ sera

$$ih\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}^0\psi + W(\mathbf{r}, t)\,\psi. \tag{87.5}$$

Nous pouvons considérer la quantité $W(\mathbf{r}, t)$ comme une perturbation, ce qui est admissible pour toutes les intensités lumineuses pratiquement réalisables [2]).

Nous nous proposons de calculer maintenant la probabilité de ce que sous l'action du champ lumineux l'atome effectue une transition du niveau quantique E_n ($\psi = \psi_n$) au niveau quantique E_m ($\psi = \psi_m$). Afin de mettre en œuvre la théorie des transitions quantiques exposée au § 84, nous supposerons que le flux lumineux a commencé à agir à l'instant $t = 0$ et que son action a cessé à l'instant $t = T$. Si T est beaucoup plus grand que la période des oscillations de l'onde lumineuse, le branchement et le débranchement de la lumière n'influent pas sur sa composition spectrale.

D'après (84.7) la probabilité de transition P_{mn} de l'état E_n à l'état E_m à un instant t égal ou supérieur à T s'exprime par

$$P_{mn} = \frac{4\pi^2}{h^2}\,|W_{mn}(\omega_{mn})|^2, \tag{87.6}$$

où $W_{mn}(\omega_{mn})$ est le coefficient de Fourier de la fréquence ω_{mn} de l'élément de matrice de l'énergie de perturbation $W(\mathbf{r}, t)$. Selon (87.4) nous avons

$$W_{mn}(t) = \int \psi_m^* W(\mathbf{r}, t)\,\psi_n\,dv = \\ = -\mathcal{E}(t)\cdot\int \psi_m^*(\mathbf{lD})\,\psi_n\,dv = -\mathcal{E}(t)(\mathbf{lD}_{mn}), \tag{87.7}$$

[1]) Le sens du moment électrique est celui qui va de la charge négative vers la charge positive, tandis que le vecteur $\mathbf{r}$ est orienté en sens inverse — du noyau de charge positive vers la charge négative de l'électron.

[2]) L'intensité du champ de la lumière solaire vaut $\sim 0{,}1$ unité CGS, tandis que le champ atomique $\mathcal{E}$ vaut $\frac{e}{a^2} \approx 10^7$ unités CGS.

où $\mathbf{D}_{mn}$ est l'élément de matrice du vecteur moment électrique dont les composantes sont

$$\left.\begin{aligned} D^x_{mn} &= -e\int \psi^*_m\, x\psi_n\, dv, \\ D^y_{mn} &= -e\int \psi^*_m\, y\psi_n\, dv, \\ D^z_{mn} &= -e\int \psi^*_m\, z\psi_n\, dv. \end{aligned}\right\} \qquad (87.8)$$

Il s'ensuit de (87.7) que la composante de Fourier de $W_{mn}(t)$ est égale à la composante de Fourier de $\mathcal{E}(t)$ multipliée par—$(\mathbf{D}_{mn})$ ($\mathbf{D}_{mn}$ ne dépend pas du temps). Nous obtenons ainsi

$$W_{mn}(\omega_{mn}) = -\mathcal{E}(\omega_{mn})\cdot(\mathbf{D}_{mn}), \qquad (87.9)$$

on a désigné par $\mathcal{E}(\omega_{mn})$ la composante de Fourier de $\mathcal{E}(t)$ correspondant à la fréquence ω_{mn}, c'est-à-dire

$$\mathcal{E}(\omega_{mn}) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{E}(t)\, e^{-i\omega_{mn}t}\, dt = \frac{1}{2\pi}\int_0^T \mathcal{E}(t)\, e^{-i\omega_{mn}t}\, dt. \qquad (87.10)$$

Il en résulte que conformément à (87.6) la probabilité de transition $E_n \to E_m$ est égale à

$$P_{mn} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2}\,|\,\mathcal{E}(\omega_{mn})\,|^2\cdot|\,\mathbf{D}_{mn}\,|^2. \qquad (87.11)$$

Le carré de la composante de Fourier du champ électrique $|\,\mathcal{E}(\omega_{mn})\,|^2$ peut s'exprimer par la quantité d'énergie qui s'est écoulée durant le temps T. En effet la densité d'énergie électromagnétique est égale à $\frac{\mathcal{E}^2(t)}{4\pi}$ (le dénominateur est égal à 4π et non à 8π parce qu'il y a en outre une énergie magnétique égale à l'énergie électrique). Le flux d'énergie vaut $\frac{c\,\mathcal{E}^2(t)}{4\pi}$ (c est la vitesse de la lumière). De là on trouve que l'énergie totale passant à travers une aire de 1 cm² est égale à

$$E = \frac{c}{4\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{E}^2(t)\, dt =$$

$$= \frac{c}{4\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{E}(\omega)\, e^{+i\omega t}\, d\omega \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{E}^*(\omega')\, e^{-i\omega' t}\, d\omega'. \qquad (87.12)$$

En intégrant d'abord par rapport à t et en remarquant que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega-\omega')t}\, dt = 2\pi\delta(\omega-\omega'),$$

on obtient

$$E = \frac{c}{4\pi} 2\pi \iint_{-\infty}^{+\infty} \mathscr{E}(\omega) \mathscr{E}^*(\omega') \delta(\omega - \omega') \, d\omega \, d\omega' =$$

$$= \frac{c}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} |\mathscr{E}(\omega)|^2 \, d\omega = c \int_{-\infty}^{+\infty} |\mathscr{E}(\omega)|^2 \, d\omega$$

(étant donné que $\mathscr{E}(\omega) = \mathscr{E}^*(-\omega)$, puisque $\mathscr{E}(t)$ est une quantité réelle). Si on désigne par $E(\omega)$ l'énergie rayonnée rapportée à un intervalle de fréquence $d\omega$, on aura

$$E = \int_0^{\infty} E(\omega) \, d\omega.$$

En identifiant avec l'équation précédente nous avons

$$E(\omega) = c \, |\mathscr{E}(\omega)|^2. \qquad (87.13)$$

Nous obtenons ainsi

$$P_{mn} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} |\mathbf{D}_{mn}|^2 \frac{E(\omega_{mn})}{c}. \qquad (87.14)$$

La quantité d'énergie $E(\omega)$ écoulée est égale à la densité d'énergie rayonnante $\rho(\omega)$ par intervalle unité de fréquence multipliée par la vitesse de la lumière et la durée d'irradiation T:

$$E(\omega) = \rho(\omega) cT. \qquad (87.15)$$

A partir de (87.14) et (87.15) nous pouvons déterminer la probabilité p_{mn} de transition de l'état E_n à l'état E_m par unité de temps. Il suffit pour cela de diviser P_{mn} par la durée d'irradiation T:

$$p_{mn} = \frac{P_{mn}}{T}.$$

A l'aide de (87.15) nous trouvons que la probabilité de transition par unité de temps est égale à

$$p_{mn} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} |\mathbf{D}_{mn}|^2 \rho(\omega_{mn}). \qquad (87.16)$$

En désignant par Θ_{mn} l'angle formé par le vecteur moment électrique $\mathbf{D}_{mn}$ et la direction $\mathbf{l}$ de polarisation du champ lumineux, on arrive à la formule définitive de p_{mn}:

$$p_{mn} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} |\mathbf{D}_{mn}|^2 \cos^2 \Theta_{mn} \, \rho(\omega_{mn}). \qquad (87.16')$$

Cette formule montre que pour calculer la probabilité de transition *il suffit de connaître la matrice du moment électrique* $\mathbf{D}_{mn}$, qui dépend entièrement des propriétés du système atomique considéré. Nous reviendrons encore sur ce résultat de la plus haute importance, mais maintenant nous allons établir une corrélation entre la probabilité p_{mn} que nous venons de calculer et les coefficients d'Einstein dont il a été question au § 5.

§ 88. Coefficients d'émission et d'absorption de la lumière

Selon la théorie d'Einstein la probabilité d'absorption par unité de temps d'un quantum de lumière $\hbar\omega = E_m - E_n$, de polarisation α et se propageant dans un angle solide $d\Omega$ (cf. (5.2)) est égale à:

$$dW_\alpha = b^m_{n\alpha}\, \rho_\alpha(\omega, \Omega)\, d\Omega. \qquad (88.1)$$

Nous avons déjà calculé la probabilité p_{mn} en admettant que nous avions affaire à une onde plane se propageant dans une direction bien déterminée; par conséquent dans notre formule pour la probabilité ne figure que la répartition spectrale, et non la répartition angulaire. La corrélation générale entre $\rho_\alpha(\omega)$ et $\rho_\alpha(\omega, \Omega)$ est la suivante

$$\rho_\alpha(\omega) = \int \rho_\alpha(\omega, \Omega)\, d\Omega. \qquad (88.2)$$

Or comme $\rho_\alpha(\omega)$ est toujours fini et que $\rho_\alpha(\omega, \Omega)$ dans notre cas n'est différent de zéro que pour une seule direction bien déterminée, la densité $\rho_\alpha(\omega, \Omega)$ doit se comporter par rapport à l'angle solide Ω comme une fonction δ:

$$\rho_\alpha(\omega, \Omega) = \rho_\alpha(\omega)\, \delta(\Omega). \qquad (88.3)$$

Intégrons (88.3) par rapport à $d\Omega$ et combinant le résultat avec (88.1) nous obtenons la probabilité d'absorption par unité de temps pour une onde lumineuse se propageant dans une direction donnée (sans divergence des rayons lumineux):

$$W_\alpha = b^m_{n\alpha}\, \rho_\alpha(\omega). \qquad (88.4)$$

Conformément à la loi de conservation de l'énergie la probabilité d'absorption d'un quantum de lumière $\hbar\omega_{mn}$ doit être égale à la probabilité de transition de l'atome de l'état E_n à l'état E_m, c'est-à-dire $W_\alpha = p_{mn}$. Identifiant terme à terme (87.16′) et (88.4) on arrive au résultat que le coefficient d'Einstein $b^m_{n\alpha}$ pour l'absorption est égal à :

$$b^m_{n\alpha} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2}\, |\mathbf{D}_{mn}|^2 \cos^2 \Theta_{mn}. \qquad (88.5)$$

Nous devons maintenant voir quel est le rôle de la polarisation de la lumière. Nous avons établi la formule (87.16′) pour les probabilités de transition p_{mn} en supposant que la lumière est polarisée le long de la direction **l**, qui forme avec la direction du moment électrique $\mathbf{D}_{mn}$ l'angle Θ_{mn}. Parmi les indices caractérisant les coefficients d'Einstein $b^m_{n\alpha}$, l'indice α ($\alpha = 1, 2$) indique que l'onde est polarisée suivant l'une des deux directions $\mathbf{l}_1$ ou $\mathbf{l}_2$, qui ont été choisies comme des quantités indépendantes. Sans aucune limitation nous pouvons adopter la première direction $\mathbf{l}_1$ ($\alpha = 1$) comme la direction qui est perpendiculaire au rayon lumineux et qui se trouve dans un plan défini par ce rayon et le vecteur $\mathbf{D}_{mn}$, et la seconde direction $\mathbf{l}_2$ ($\alpha = 2$), la direction qui est perpendiculaire à ce plan (fig. 70).

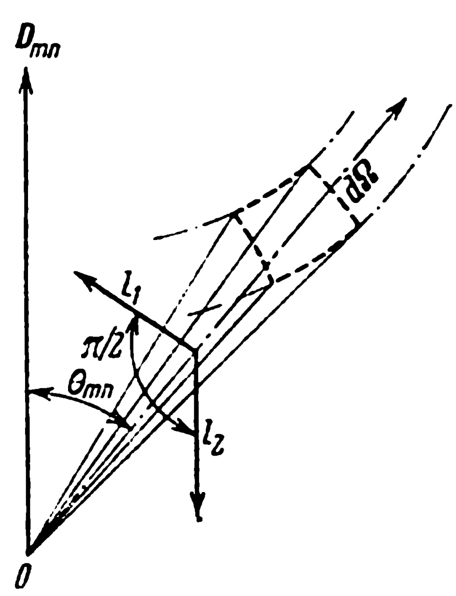


Fig. 70. Choix des polarisations indépendantes $\mathbf{l}_1$ et $\mathbf{l}_2$.

En posant $\mathbf{l} = \mathbf{l}_1$ on trouve

$$\Theta_{mn} = \frac{\pi}{2} - \theta_{mn},$$

où θ_{mn} est l'angle formé par le vecteur polarisation $\mathbf{D}_{mn}$ et la direction de propagation du rayonnement incident. On tire alors de (88.5)

$$b^m_{n1} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} |\mathbf{D}_{mn}|^2 \sin^2\theta_{mn}. \qquad (88.5')$$

En posant $\mathbf{l} = \mathbf{l}_2$ on a $\Theta_{mn} = \frac{\pi}{2}$, ce qui entraîne

$$b^m_{n2} = 0. \qquad (88.5'')$$

En utilisant la formule (5.11) donnant le rapport du coefficient d'émission spontanée $a^n_{m\alpha}$ au coefficient d'émission induite $b^n_{m\alpha} = b^m_{n\alpha}$ (cf. (5.7)), nous pouvons déterminer la probabilité dW'_r de l'émission spontanée d'un quantum de lumière $\hbar\omega = E_m = - E_n$ de polarisation α et se propageant à l'ntérieur de l'angle solide $d\Omega$:

$$dW'_r = a^n_{m\alpha}\, d\Omega = \frac{\hbar\omega^3}{8\pi^3 c^3} b^n_{m\alpha}\, d\Omega = \frac{\hbar\omega^3}{8\pi^3 c^3} b^m_{n\alpha}\, d\Omega, \qquad (88.6)$$

avec $\omega = \frac{E_m - E_n}{\hbar} = \omega_{mn}$. D'après (88.6) et (88.5′) nous avons pour une lumière polarisée suivant $\mathbf{l}_1$

$$dW'_{r1} = \frac{\omega^3_{mn}}{2\pi c^3 \hbar} |\mathbf{D}_{mn}|^2 \sin^2\theta_{mn}\, d\Omega \qquad (88.7)$$

et pour une lumière polarisée suivant $\mathbf{l}_2$

$$dW'_{r2} = 0. \qquad (88.7')$$

Pour déterminer la probabilité globale d'une émission spontanée accompagnant la transition de l'état E_m à l'état E_n, nous devons intégrer dW'_{r_1} par rapport à toutes les directions de propagation possibles. Après intégration on obtient

$$W'_{r1} = \frac{4\,\omega^3_{mn}}{3\,\hbar\,c^3}\,|\,\mathbf{D}_{mn}\,|^2. \qquad (88.8)$$

Dans le cas où les niveaux E_m et E_n sont dégénérés, une seule et même fréquence de rayonnement peut correspondre à différentes voies de transition de E_m à E_n. En prenant la somme de (88.8) pour toutes les transitions possibles nous obtenons la probabilité globale de rayonnement par unité de temps sur une fréquence ω_{mn}. Nous la désignerons par

$$A^n_m = \frac{4\,\omega^3_{mn}}{3\,\hbar\,c^3} \sum |\,\mathbf{D}_{mn}\,|^2. \qquad (88.9)$$

La quantité A^n_m est souvent appelée coefficient d'Einstein *pour une émission spontanée de fréquence* ω_{mn}. A côté de A^n_m on introduit un coefficient d'absorption d'une lumière isotrope, non polarisée, de fréquence ω_{mn}:

$$B^m_n = \frac{1}{8\,\pi f_n} \sum \int\limits_{4\pi} b^m_{n\alpha}\, d\Omega, \qquad (88.10)$$

où la somme est étendue aux deux directions de polarisation ($\alpha = 1, 2$) et à toutes les transitions possibles du niveau E_n vers le niveau E_m. La quantité f_n indique l'ordre de dégénérescence du niveau E_n. L'intégrale est étendue à toutes les directions de propagation de la lumière. On peut introduire de la même façon le coefficient B^n_m caractérisant l'émission induite:

$$B^n_m = \frac{1}{8\,\pi f_m} \sum \int\limits_{4\pi} b^n_{m\alpha}\, d\Omega, \qquad (88.10')$$

où f_m désigne l'ordre de dégénérescence du niveau E_m. Mettant à profit les propriétés de $b^n_{m\alpha}$, $b^m_{n\alpha}$ et $a^n_{m\alpha}$, on démontre aisément que

$$f_m\, B^n_m = f_n\, B^m_n, \quad A^n_m = \frac{\hbar\,\omega^3_{mn}}{\pi^2\,c^3}\, B^n_m. \qquad (88.11)$$

La quantité A^n_m caractérise la durée de vie de l'état excité de l'atome.

Si à l'instant t nous avons N_m atomes se trouvant à l'état excité E_m, le nombre moyen d'atomes transitant spontanément à l'état inférieur E_n dans l'intervalle de temps dt est égal à:

$$dN_m = -A^n_m\, N_m\, dt,$$

d'où

$$N_m = N_m^0 e^{-A_m^n t} = N_m^0 e^{-\frac{t}{\tau_{mn}}}, \tag{88.12}$$

avec

$$\tau_{mn} = \frac{1}{A_m^n} \cdot \tag{88.13}$$

Il s'ensuit de ces formules que τ_{mn} est la durée de vie moyenne de l'atome dans l'état excité E_m.

De (88.9) on obtient

$$\tau_{mn} = \frac{3\,c^3\hbar}{4\,\omega_{mn}^3 \sum |\mathbf{D}_{mn}|^2} \cdot \tag{88.14}$$

Procédons à une estimation de τ_{mn} pour la lumière visible $\omega_{mn} \approx 4 \cdot 10^{15}$; $\mathbf{D}_{mn}$ est de l'ordre de $-ea$, a étant les dimensions de l'atome, de sorte que $|\mathbf{D}_{mn}| \approx 2 \cdot 10^{-18}$; il vient alors $\tau_{mn} \approx 10^{-8}$ s, ce qui montre que $\tau_{mn} \gg T_{mn} = \frac{2\pi}{\omega_{mn}} \approx 10^{-15}$ s[1]).

Calculons l'énergie moyenne rayonnée par seconde dans l'élément $d\Omega$ d'angle solide lors de la transition $m \to n$. Puisque l'énergie rayonnée à chaque transition est égale à $\hbar\omega_{mn} = E_m - E_n$, l'énergie moyenne rayonnée dans l'angle $d\Omega$ par seconde $\left(\text{nous la désignerons par } d\left(\frac{dE}{dt}\right)\right)$ sera égale à:

$$d\left(\frac{dE}{dt}\right) = dW_r'\,\hbar\omega_{mn} = \frac{\omega_{mn}^4}{2\pi c^3} |\mathbf{D}_{mn}|^2 \sin^2\theta_{mn}\,d\Omega, \tag{88.15}$$

l'énergie totale rayonnée par seconde s'obtient en intégrant par rapport à toutes les valeurs de l'angle solide Ω

$$\frac{dE}{dt} = \frac{4\omega_{mn}^4}{3\,c^3} |\mathbf{D}_{mn}|^2. \tag{88.16}$$

Nous pouvons constater qu'aussi bien la répartition angulaire de l'énergie rayonnée que l'énergie totale émise par seconde coïncident avec les formules correspondantes de l'oscillateur classique, ayant une fréquence propre $\omega_0 = \omega_{mn}$ et un moment électrique moyen

$$\overline{(\mathbf{D}_{cl})^2} = 2\,|\mathbf{D}_{mn}|^2. \tag{88.17}$$

En outre la polarisation de la lumière est la même que celle d'un oscillateur classique (la lumière émise est polarisée suivant $\mathbf{l}_1$, voir fig. 66).

Dans le cas où l'atome excité se trouve placé dans un champ de rayonnement cohérent par rapport à son rayonnement spontané, on doit modi-

[1]) C'est précisément pour cette raison qu'il est admissible de considérer les états excités de l'atome comme des états stationnaires (du moins en approximation). Cf. § 113.

fier en conséquence la formule (88.12) donnant le nombre de transitions vers l'état d'énergie inférieure. En effet selon la théorie d'émission quantique d'Einstein (cf. § 5) on doit observer dans le cas envisagé une émission induite supplémentaire. Conformément à la formule (5.3) on doit écrire au lieu de (88.12)

$$dN_m = -[A_m^n + B_m^n \rho(\omega)] N_m \, dt, \tag{88.18}$$

où $\rho(\omega)$ est la densité du rayonnement extérieur de fréquence $\omega = \omega_{nm}$. Appliquons (88.11), on a

$$dN_m = -A_m^n N_m \left[\frac{\rho(\omega)}{\rho_0(\omega)}\right] dt, \tag{88.19}$$

avec $\rho_0(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}$. Cette dernière équation montre que le nombre d'actes de rayonnement augmente notablement lorsque $\rho(\omega) \gg \rho_0(\omega)$. Cet effet d'amplification de la lumière est mis à profit dans les lasers modernes.

§ 89. Principe de correspondance

Etudions le rayonnement qu'émet une particule chargée (de charge $-e$) qui se meut conformément aux lois de la mécanique classique. Pour simplifier l'écriture nous considérons le cas monodimensionnel. Soit $\tau_0 = \frac{2\pi}{\omega_0}$ la période du mouvement. Désignons par $x(t)$ la coordonnée de la particule et développons-la en une série de Fourier

$$x(t) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} x_k e^{i\omega_k t}, \tag{89.1}$$

$$\omega_k = \omega_0 k, \quad k = \pm 1, \pm 2, \ldots, \quad x_k = x_{-k}^*;$$

ω_0 est la fréquence fondamentale et ω_k les fréquences des harmoniques. En posant

$$x_k = |x_k| e^{i\varphi_k}, \tag{89.2}$$

nous pouvons écrire (89.1) sous la forme

$$x(t) = \sum_{k=1}^{\infty} 2 |x_k| \cos(\omega_k t + \varphi_k). \tag{89.1'}$$

Le moment électrique D de la particule vaut $ex(t)$, c.-à-d.

$$D(t) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} D_k e^{i\omega_k t} = \sum_{k=1}^{\infty} 2 |D_k| \cos(\omega_k t + \varphi_k), \tag{89.3}$$

avec

$$D_k = e x_k.$$

L'intensité du rayonnement de fréquence ω_k, sa répartition spatiale et sa polarisation sont déterminées par le terme

$$D_{cl} = 2 \mid D_k \mid \cos(\omega_k t + \varphi_k). \tag{89.4}$$

L'énergie moyenne rayonnée par ce dipôle dans l'angle solide $d\Omega$ est égale à

$$d\left(\frac{dE}{dt}\right) = \frac{1}{4\pi} \frac{\omega_k^4}{c^3} \overline{(D_{cl})^2} \sin^2\theta d\Omega, \tag{89.5}$$

et l'énergie totale du rayonnement émis est

$$\frac{dE}{dt} = \frac{2\omega_k^4}{3c^3} \overline{(D_{cl})^2}, \tag{89.6}$$

avec

$$\overline{(D_{cl})^2} = 4 \mid D_k \mid^2 \overline{[\cos(\omega_k t + \varphi_k)]^2} = 2 \mid D_k \mid^2. \tag{89.7}$$

Nous obtenons ainsi au lieu de (89.5) et (89.6)

$$d\left(\frac{dE}{dt}\right) = \frac{\omega_k^4}{2\pi c^3} \mid D_k \mid^2 \sin^2\theta \, d\Omega, \tag{89.5'}$$

$$\frac{dE}{dt} = \frac{4\omega_k^4}{3c^3} \mid D_k \mid^2. \tag{89.6'}$$

En comparant ces formules avec les formules (88.15) et (88.16) il s'ensuit que l'élément de matrice du moment électrique $\mathbf{D}_{mn}$ est parfaitement analogue aux composantes classiques de Fourier. Nous pouvons étendre cette analogie, en étudiant la variation dans le temps des moments électriques $\mathbf{D}_{mn}$ exprimés dans la représentation de Heisenberg. Jusqu'à présent nous avons considéré que $\mathbf{D}_{mn}$ était indépendant du temps et avons inclus la variation avec le temps dans les fonctions d'onde. On peut procéder inversement et admettre que les fonctions d'onde sont invariables dans le temps et inclure la dépendance temporaire dans les opérateurs (les matrices) ainsi que nous l'avons fait de façon tout à fait générale pour n'importe quelle grandeur mécanique (§ 42). Nous aurons alors

$$\mathbf{D}_{mn}(t) = \mathbf{D}_{mn}(0) e^{i\omega_{mn}t} = \mathbf{D}_{mn} e^{i\omega_{mn}t}. \tag{89.8}$$

La représentation correspondante en mécanique classique signifie que les facteurs $e^{i\omega_k t}$ de (89.3) qui dépendent du temps sont inclus dans D_k:

$$D_k(t) = D_k(0) e^{i\omega_k t} = D_k e^{i\omega_k t}. \tag{89.8'}$$

Par conséquent, par rapport au champ qu'elle crée une particule qui se déplace selon les lois classiques peut être caractérisée par une suite linéaire de dipôles effectuant des oscillations harmoniques (89.8'):

$$D_1 e^{i\omega_1 t},\ D_2 e^{i\omega_2 t}, \ldots, D_n e^{i\omega_n t}, \ldots \tag{89.9}$$

dont les fréquences sont

$$\omega_1 = \omega_0,\ \omega_2 = 2\,\omega_0, \ldots, \omega_n = n\omega_0, \ldots, \tag{89.9'}$$

(fréquence fondamentale et harmoniques du système).

Vis-à-vis du rayonnement qu'il émet un système quantique est, lui aussi, décrit par un ensemble de dipôles effectuant des oscillations harmoniques, mais dont le comportement est fort diversifié. On peut en effet représenter l'ensemble de ces oscillateurs par la matrice du moment électrique

$$\mathbf{D}(t) = \begin{vmatrix} \mathbf{D}_{11} & \mathbf{D}_{12}\, e^{i\omega_{12}t} & \ldots \mathbf{D}_{1n}\, e^{i\omega_{1n}t} \ldots \\ \mathbf{D}_{21}\, e^{i\omega_{21}t} & \mathbf{D}_{22} & \ldots \mathbf{D}_{2n}\, e^{i\omega_{2n}t} \ldots \\ \ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots \\ \mathbf{D}_{m1}\, e^{i\omega_{m1}t} & \mathbf{D}_{m2}\, e^{i\omega_{m2}t} & \ldots \mathbf{D}_{mn}\, e^{i\omega_{mn}t} \ldots \\ \ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots \end{vmatrix} \tag{89.10}$$

dont les fréquences

$$\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar} \tag{89.10'}$$

forment elles aussi une matrice

$$\omega = \begin{vmatrix} 0 & \omega_{12} & \ldots \omega_{1n} \ldots \\ \omega_{21} & 0 & \ldots \omega_{2n} \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots\ldots \\ \omega_{m1} & \omega_{m2} & \ldots \omega_{mn} \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots\ldots \end{vmatrix}. \tag{89.10''}$$

Les éléments diagonaux $\mathbf{D}_{nn}(t)$ de la matrice $\mathbf{D}(t)$ sont indépendants du temps, puisque $\omega_{nn} = 0$ et représentent la valeur moyenne du moment électrique de l'atome se trouvant dans le n-ième état quantique. Les éléments non diagonaux déterminent l'émission d'un rayonnement par l'atome et correspondent à des oscillations à la fréquence de Bohr.

Nous aboutissons ainsi au *principe de combinaison de Ritz*, qui s'exprime par (89.10″); selon ce principe les fréquences atomiques sont égales aux différences des termes $\frac{E_m}{\hbar}$; or d'après la théorie classique les fréquences ω_k devraient être des multiples d'une certaine fréquence fondamentale ω_0.

Bien avant l'apparition de la mécanique quantique N. Bohr avait suggéré que les amplitudes $\mathbf{D}_n$ des oscillateurs classiques pourraient servir à déterminer les intensités et les polarisations du rayonnement émis par les systèmes quantiques. Cette hypothèse a reçu le nom de *principe de correspondance*. Cependant tant que la mécanique quantique était encore inconnue, l'application de ce principe était pour le moins ambiguë. En effet dans la théorie de Bohr les mouvements quantiques étaient assimilés à des mouvements sur des orbites quantifiées. Les amplitudes classiques $\mathbf{D}_n$ se rapportent au mouvement sur une seule orbite bien déterminée.

Pour les calculer on développe en série de Fourier le rayon vecteur $\mathbf{r}(t)$ de la particule qui se meut sur la n-ième orbite. Or l'émission d'un rayonnement ne se produit que lors d'une transition d'un état quantique à un autre, ou en usant du language de l'ancienne théorie de Bohr, lorsqu'on passe d'une orbite (n) sur une autre orbite (m). Lequel de ces deux mouvements doit-on développer en série de Fourier, pour obtenir les coefficients de Fourier $\mathbf{D}_k$ déterminant l'émission, c'est une question à laquelle on ne sait que répondre.

Cependant la mise en œuvre du principe de correspondance dans le cas de transitions entre des niveaux de grands nombres quantiques ($n \gg 1$), s'accompagnant d'une petite variation du nombre quantique ($|n - m| = |k| \ll n$), était parfaitement rationnelle. Pour les grandes valeurs du nombre quantique n, les orbites quantifiées sont disposées si près les unes des autres qu'elles constituent une succession pratiquement continue d'orbites classiques non quantifiées. Etant donné que la variation du nombre n lors des transitions d'une orbite à l'autre est petite, on pouvait utiliser le principe de correspondance sans aucune ambiguité; on admettait alors que l'intensité de rayonnement était déterminée par les composantes classiques de Fourier $\mathbf{D}_k$; en effet la différence entre la n-ième et la m-ième orbite étant petite, il importe peu lequel de ces deux mouvements sera décomposé en harmoniques pour calculer les amplitudes $\mathbf{D}_k$ des différentes composantes fondamentales et de leurs harmoniques.

Une grosse difficulté pour la théorie de Bohr était l'impossibilité de calculer l'intensité du rayonnement correspondant aux petites valeurs des nombres quantiques ainsi qu'aux grandes variations de ces nombres. Dans cette gamme de transitions spécifiquement quantique le principe de correspondance s'avérait inapplicable et toutes les tentatives de l'étendre à de petites valeurs de n fournissaient des résultats ambigus, permettant dans les cas favorables de tirer des conclusions qualitatives et non quantitatives sur les caractéristiques du rayonnement.

En nous basant sur la théorie d'Einstein nous sommes arrivés à la conclusion qu'un système quantique absorbe ou émet un rayonnement comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques classiques présentant des composantes de Fourier du moment électrique égales à $\mathbf{D}_{mn} e^{i\omega_{mn}t}$. Il en résulte que pour pouvoir calculer l'absorption ou l'émission de la lumière par un système quantique nous devons calculer l'absorption ou l'émission des oscillateurs classiques des moments électriques $\mathbf{D}_{mn} e^{i\omega_{mn}t}$. Une fois que nous aurons calculé l'énergie qui est absorbée ou rayonnée par unité de temps, il suffit de la diviser par le quantum de lumière $\hbar\omega = E_m - E_n$ pour déterminer la probabilité de la transition quantique par unité de temps.

Cette conclusion peut être considérée comme l'énoncé moderne du principe de correspondance entre la théorie quantique et la théorie classique de rayonnement.

§ 90. Règles de sélection pour le rayonnement d'un dipôle

Il peut arriver qu'un certain nombre de moments électriques $\mathbf{D}_{mn}$ soient nuls. Dans ce cas, sous l'action d'une lumière incidente, la transition $m \rightarrow n$ ne se produira pas et la fréquence correspondante ω_{mn} ne sera ni absorbée ni rayonnée, bien que les niveaux E_n et E_m existent bien. On dira que dans ce cas se manifeste la règle de sélection, c'est-à-

dire une règle qui permet de prédéterminer quelles transitions auront effectivement lieu parmi toutes celles que l'on pourrait concevoir ($E_m \rightleftarrows E_n$). On doit se rappeler qu'une transition est absolument irréalisable lorsque la perturbation qui la détermine est telle que ses éléments de matrice sont proportionnels à $\mathbf{D}_{mn}$. Ainsi, par exemple, une transition $m \rightleftarrows n$ irréalisable sous l'action de la lumière peut fort bien se produire par collision avec un électron.

Nous commencerons par préciser les propriétés des matrices $\mathbf{D}_{mn}$ pour quelques cas parmi les plus importants, et nous introduirons alors les règles de sélection pour l'absorption et l'émission de la lumière.

A. RÈGLE DE SÉLECTION POUR UN OSCILLATEUR

Considérons un oscillateur de masse μ, de fréquence propre ω_0 et de charge e. Les niveaux quantiques E_n de cet oscillateur sont défiins par la formule

$$E_n = \hbar\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{90.1}$$

Les éléments de matrice du moment électrique sont égales à

$$D_{mn} = ex_{mn}\, e^{i\omega_{mn} t} = ex_{mn}\, e^{i\omega_0 (m-n) t}, \tag{90.2}$$

x_{mn} étant les éléments de matrice de la coordonnée. Nous avons calculé au § 48 la matrice de la coordonnée et nous y avons montré que ses éléments ne sont différents de zéro que pour $m = n \pm 1$. On en déduit une première règle de sélection

$$D_{mn} \neq 0 \text{ seulement pour } \quad m = n \pm 1, \tag{90.3}$$

les fréquences correspondantes sont égales à $\omega_{mn} = \omega_0 (m - n) = \pm\omega_0$, donc à la fréquence fondamentale de l'oscillateur.

En utilisant (48.9) et en posant $D_0 = ex_0 = e\sqrt{\dfrac{\hbar}{\mu\omega_0}}$ nous pouvons écrire la matrice $D(t)$ dans la représentation de Heisenberg sous la forme suivante

$$D(t) = \begin{vmatrix} 0 & D_0 e^{i\omega_0 t}\sqrt{1/2} & 0 & 0 \cdots \\ D_0 e^{-i\omega_0 t}\sqrt{1/2} & 0 & D_0{}^{i\omega_0 t}\sqrt{2/2} & 0 \cdots \\ 0 & D_0 e^{-i\omega_0 t}\sqrt{2/2} & 0 & D_0 e^{i\omega_0 t}\sqrt{3/2} \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots \end{vmatrix}. \tag{90.4}$$

Nous voyons que *l'oscillateur ne peut émettre ou absorber que sa propre fréquence fondamentale* ω_0 (comme en mécanique classique).

La règle de sélection que nous venons d'établir n'est pas valable dans tous les cas. Nous devons nous rappeler que nos calculs concernant l'in-

teraction d'un système avec la lumière sont basés sur l'hypothèse que la longueur d'onde λ est beaucoup plus grande que la dimension a du système. Ce n'est qu'à cette condition que l'interaction avec la lumière se laisse décrire par la matrice du moment électrique. Or les dimensions de l'oscillateur sont fonction de l'amplitude de ses oscillations et sont de l'ordre de $\sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega_0}}\sqrt{n+\frac{1}{2}}$. Par conséquent la règle de sélection (90.3) n'est applicable que si

$$\lambda \gg \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega_0}} \cdot \sqrt{n+\frac{1}{2}}, \qquad (90.5)$$

donc si l'amplitude des oscillations n'est pas trop grande.

On notera que lorsque l'amplitude des oscillations d'un oscillateur réel devient grande (n grand), il se comporte comme un oscillateur anharmonique et l'anharmonicité peut être la cause de la violation de la règle de sélection ci-dessus.

B. RÈGLES DE SÉLECTION POUR L'ÉLECTRON OPTIQUE D'UN ATOME

Considérons la matrice du moment électrique d'un électron se mouvant dans un champ de forces centrales. Les fonctions d'onde des états stationnaires sont alors de la forme

$$\psi_{nlm}\,(r, \theta, \varphi) = R_{nl}\,(r)\, P_l^m (\cos\theta)\, e^{im\varphi}. \qquad (90.6)$$

Nous devons calculer la matrice du moment électrique par rapport à ce système de fonctions. Comme les matrices des composantes du moment électrique ne se distinguent des matrices des coordonnées de l'électron que par le facteur $-e$, nous nous attacherons à calculer ces dernières. En outre il apparaît commode de calculer les matrices non pas de x, y, z, mais des combinaisons:

$$\xi = x + iy = r\sin\theta \cdot e^{i\varphi}, \quad \eta = x - iy = r\sin\theta \cdot e^{-i\varphi}, \quad \zeta = z. \qquad (90.7)$$

En utilisant les fonctions (90.6) nous obtenons alors

$$\left.\begin{aligned} \xi_{nlm,\,n'l'm'} &= \int_0^\infty R_{nl} R_{n'l'} r^3\, dr \int_0^\pi P_l^m \cdot P_{l'}^{m'} \sin^2\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi + i\varphi}\, d\varphi, \\ \eta_{nlm,\,n'l'm'} &= \int_0^\infty R_{nl} R_{n'l'} r^3\, dr \int_0^\pi P_l^m P_{l'}^{m'} \sin^2\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi - i\varphi}\, d\varphi, \\ z_{nlm,\,n'l'm'} &= \int_0^\infty R_{nl} R_{n'l'} r^3\, dr \int_0^\pi P_l^m P_{l'}^{m'} \sin\theta\cos\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi}\, d\varphi. \end{aligned}\right\} \qquad (90.8)$$

Les intégrales par rapport à φ se laissent calculer immédiatement

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi \pm i\varphi}\, d\varphi = 2\pi\delta_{m'\mp 1, m}, \quad \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi}\, d\varphi = 2\pi\delta_{m', m}. \tag{90.9}$$

En adoptant les notations suivantes

$$\int_0^{\infty} R_{nl} R_{n'l'} r^3\, dr = I_{nl, n'l'}, \tag{90.10}$$

$$\int_0^{\pi} P_l^m P_{l'}^{m'} \sin^2\theta\, d\theta = S_{ll'}^{mm'}, \tag{90.11}$$

$$\int_0^{\pi} P_l^m P_{l'}^{m'} \sin\theta \cos\theta\, d\theta = C_{ll'}^{mm'}, \tag{90.12}$$

nous écrirons les éléments de matrice (90.8) comme suit

$$\xi_{nlm, n'l'm'} = 2\pi I_{nl, n'l'} \cdot S_{ll'}^{mm'} \cdot \delta_{m, m'-1}, \tag{90.13}$$

$$\eta_{nlm, n'l'm'} = 2\pi I_{nl, n'l'} \cdot S_{ll'}^{mm'} \cdot \delta_{m, m'+1}, \tag{90.14}$$

$$z_{nlm, n'l'm'} = 2\pi I_{nl, n'l'} \cdot C_{ll'}^{mm'} \cdot \delta_{m, m'}. \tag{90.15}$$

Ces formules nous permettent de fixer aussitôt les règles de sélection concernant les variations du nombre magnétique m. Les éléments de matrice ξ ne sont différents de zéro que pour $m' = m + 1$, les éléments η ne le sont que pour $m' = m - 1$ et les éléments z que pour $m' = m$. Par conséquent ne sont possibles que les transitions pour lesquelles le nombre magnétique m varie conformément à la règle:

$$m' - m = \pm 1 \text{ ou } 0.$$

L'étude des intégrales $S_{ll'}^{mm'}$ et $C_{ll'}^{mm'}$ permet d'établir une règle de sélection pour le nombre quantique l. Il suffit pour cela de définir les conditions requises pour que ces intégrales soient différentes de zéro. Considérons d'abord l'intégrale $C_{ll'}^{mm'}$. Le seul cas intéressant est celui où $m' = m$:

$$C_{ll'}^{mm} = \int_0^{\pi} P_l^m P_{l'}^m \cos\theta \sin\theta\, d\theta. \tag{90.16}$$

En introduisant la variable $x = \cos\theta$, il vient

$$C_{ll'}^{mm} = \int_{-1}^{+1} P_l^m(x)\, P_{l'}^m(x)\, x\, dx. \tag{90.16'}$$

En utilisant les propriétés des fonctions sphériques, nous avons

$$xP_l^m(x) = a_{lm} P_{l+1}^m(x) + b_{lm} P_{l-1}^m(x), \tag{90.17}$$

où a_{lm} et b_{lm} sont des coefficients [1]).

Compte tenu de ce que les fonctions P_l^m sont orthogonales entre elles, la substitution de (90.17) dans (90.16′) nous montre que $C_{ll'}^{mm}$ est de la forme

$$C_{ll'}^{mm} = a_{lm}\,\delta_{l',\,l+1} + b_{lm}\,\delta_{l',\,l-1}, \tag{90.18}$$

d'où il résulte que $C_{ll'}^{mm}$ n'est différent de zéro que pour $l' = l \pm 1$.

Nous obtenons de même que les intégrales $S_{ll'}^{mm'}$ (90.11) (avec $m' = = m \pm 1$):

$$S_{l,l'}^{m,\,m\pm 1} = \int_{-1}^{+1} P_{l'}^{m\pm 1}(x)\sqrt{1-x^2}\,P_l^m(x)\,dx. \tag{90.16″}$$

Mettant en œuvre la formule des fonctions sphériques [2]):

$$(1-x^2)^{1/2} P_l^m(x) = \alpha_{lm} P_{l-1}^{m-1}(x) + \beta_{lm} P_{l+1}^{m-1}(x), \tag{90.17′}$$

on trouve que

$$S_{l,l'}^{m,\,m+1} = \alpha_{lm}\,\delta_{l-1,\,l'} + \beta_{lm}\,\delta_{l+1,\,l'}. \tag{90.19}$$

En appliquant la formule (90.17′) à $(1-x^2)^{1/2} p_{l'}^{m-1}(x)$ nous obtenons

$$S_{l,l'}^{m,\,m-1} = \alpha_{l,\,m-1}\,\delta_{l,\,l'-1} + \beta_{l,\,m-1}\,\delta_{l,\,l'+1}. \tag{90.19′}$$

Ces deux formules montrent que $S_{ll'}^{mm'} \neq 0$ seulement avec $l' = l \pm 1$.

Nous arrivons ainsi à la règle de sélection pour le nombre quantique orbital l:

$$l' - l = \pm 1. \tag{90.20}$$

Il n'existe pas de règle de sélection pour le nombre quantique radial $n_r = n - l - 1$. La règle (90.20) montre que les seules transitions optiques possibles (pour $\lambda \gg a$, donc pour le rayonnement dipolaire) sont celles qui s'effectuent entre des états voisins sous le rapport de la variation du moment angulaire $M^2 = \hbar^2 l(l+1)$.

Nous avons déjà indiqué qu'en spectroscopie l'état pour lequel $l = 0$ est dit terme s, l'état pour lequel $l = 1$, terme p, l'état pour lequel $l = 2$, terme d, etc. Les spécialistes de la spectroscopie savent depuis longtemps que les transitions optiques ne se réalisent qu'entre les termes s et p, p et d, d et f, etc. Nous voyons que la mécanique quantique fournit une interprétation de ce fait expérimental: ce n'est que pour ces transitions-là que les moments électriques $\mathbf{D}_{mn}$ (les dipôles) sont différents de zéro.

---

[1]) Voir annexe V, formule (30).

[2]) Cf. annexe V, formule (31).

Considérons l'application de la règle de sélection du nombre magnétique m à l'effet Zeeman normal. Nous avons montré au § 62 qu'en présence d'un champ magnétique il se produit un éclatement des niveaux quantiques des atomes; dans le cas où le champ magnétique $\mathcal{H}$ est dirigé le long de l'axe OZ, on peut affirmer a priori que les fréquences de rayonnement sont déterminées par la formule (62.15):

$$\omega_{nlm,\, n'l'm'} = \omega_0 + O_L(m' - m), \tag{90.21}$$

où ω_0 est la fréquence de rayonnement pour $\mathcal{H} = 0$. Les fonctions d'onde ψ_{nlm} correspondant aux états E_{nlm} sont données par (90.6) (à condition que l'on puisse admettre en première approximation que l'atome ne se déforme pas sous l'action du champ magnétique). Dans ces conditions les éléments de matrice $D_{nlm,\, n'l'm'}$ ne seront pas modifiés par l'application du champ magnétique $\mathcal{H}$. On peut donc appliquer aux transitions optiques se produisant en présence d'un champ magnétique les règles de sélection que nous avons établies en postulant l'absence de tout champ extérieur. Il résulte de ces règles que l'absorption et l'émission d'un rayonnement se produit non pas à toutes les fréquences définies par (90.21), mais seulement pour les trois fréquences définies par:

$$\omega = \omega_0 \pm O_L \text{ pour } m' - m = \pm 1 \quad \text{et} \quad \omega = \omega_0 \text{ pour } m' = m. \tag{90.22}$$

Or c'est précisément l'éclatement que nous avons déterminé au § 62 (triplet Zeeman normal). Déterminons maintenant la polarisation des raies spectrales.

Pour les raies spectrales qui ne sont pas déplacées ($m' = m$) seule la composante OZ du moment électrique est différente de zéro. Par conséquent le rayonnement à la fréquence non décalée est déterminé par l'existence d'un dipôle disposé le long du champ magnétique $\mathcal{H}$. Le vecteur électrique du champ de rayonnement du dipôle est situé dans le même plan que le dipôle lui-même. Par suite le rayonnement de cette fréquence sera polarisé de telle manière que le plan de polarisation renferme la direction du champ magnétique $\mathcal{H}$. Pour $m' = m + 1$ les éléments de matrice z et η sont nuls (cf. 90.13), (90.14), 90.15)). D'après (90.7) nous obtenons

$$y_{nlm,\, n'l',\, m+1} = x_{nlm,\, n'l',\, m+1} \cdot e^{-i\frac{\pi}{2}}. \tag{90.23}$$

De même pour $m' = m - 1$ nous obtenons

$$y_{nlm,\, n'l',\, m-1} = x_{nlm,\, n'l',\, m-1} \cdot e^{+i\frac{\pi}{2}}. \tag{90.23'}$$

Ces formules montrent que la phase du dipôle le long de OY est décalée de $\pm\frac{\pi}{2}$ par rapport à celle du dipôle le long de OX. De ce fait la transition $m \to m + 1$ correspond à l'excitation d'oscillations polarisées circulairement dans le sens des aiguilles d'une montre (à droite) et la transition $m \to m - 1$ donne des oscillations polarisées en sens inverse (à gauche). En conséquence le rayonnement de fréquence $\omega = \omega_0 + O_L$ est polarisé à droite et le rayonnement de fréquence $\omega = \omega_0 - O_L$ à gauche.

Nous constatons ainsi que les fréquences et les polarisations dans l'effet Zeeman normal que fournissent les calculs de la mécanique quantique sont les mêmes que ceux de la théorie classique de Lorentz. Mais la théorie quantique permet en outre de déterminer les intensités relatives de toutes les composantes du triplet Zeeman: $\omega = \omega_0$, $\omega_0 \pm O_L$ (si les conditions d'excitation sont précisées on peut calculer les valeurs absolues de ces intensités).

§ 91. Intensités de rayonnement de spectres d'émission

Chaque fois qu'un atome se trouve dans un état excité (m) on peut s'attendre à sa transition spontanée à l'état inférieur (n), s'accompagnant de l'émission d'un quantum de lumière $\hbar\omega_{mn}$. Nous avons établi au § 88

la formule (88.16) de l'énergie $\frac{dE}{dt}$ émise par unité de temps par un atome excité. Pour calculer l'intensité totale du rayonnement émis il suffit de multiplier la quantité $\frac{dE}{dt}$ par le nombre N_m d'atomes excités à l'état (m). Ce nombre dépend des conditions d'excitation. Si, par exemple, on a affaire à une excitation thermique et que la matière lumineuse se trouve dans un état d'équilibre thermique à la température T, le nombre N_m d'atomes excités est

$$N_m = C(T)\, e^{-\frac{E_m}{kT}}, \tag{91.1}$$

où C est une certaine fonction de la température qui dépend de la nature des émetteurs élémentaires. Si l'excitation est assurée par un bombardement électronique dans des conditions d'équilibre, le nombre N_m se laisse calculer à partir de ces conditions: le nombre de transitions à l'état excité réalisées par unité des temps sous l'action de l'impact d'électrons doit être égal au nombre de transitions à un état inférieur réalisées par unité de temps du fait de l'émission spontanée ainsi que du fait de collisions avec les électrons.

Dans le cas général on peut exprimer l'intensité du rayonnement de fréquence ω_{mn} dû aux transitions de l'état (m) à l'état (n) par la formule

$$I_{mn} = N_m \frac{4\,\omega_{mn}^4}{3\,c^3} |\mathbf{D}_{mn}|^2, \tag{91.2}$$

la forme de N_m devant être précisée dans chaque cas concret.

§ 92. Théorie de dispersion

La théorie de dispersion a pour objet le calcul de la diffusion de la lumière. Lors de l'interaction de la lumière avec un milieu la lumière est non seulement absorbée, mais également diffusée, ce qui modifie toujours sa direction de propagation et dans le cas général sa fréquence.

Un des problèmes les plus simples de la théorie de dispersion concerne le calcul de l'indice de réfraction d'un gaz. D'après la théorie classique du champ électromagnétique, l'indice de réfraction n du milieu est égal, selon la formule de Maxwell, à $\sqrt{\varepsilon}$, ε étant la constante diélectrique. La constante diélectrique est à son tour liée à la *polarisabilité* α du milieu par la relation $\varepsilon = 1 + 4\pi\alpha$ de sorte que l'on peut écrire

$$n^2 - 1 = 4\pi\alpha. \tag{92.1}$$

En désignant par N le nombre d'atomes par 1 cm³ et par β le coefficient de polarisabilité de l'atome isolé, on a $\alpha = \beta N$ et donc

$$n^2 - 1 = 4\pi N\beta. \tag{92.2}$$

Le coefficient de polarisabilité atomique β est défini par la formule

$$\mathbf{p} = \beta \mathscr{E}, \tag{92.3}$$

où $\mathbf{p}$ est le moment électrique de l'atome et $\mathscr{E}$ le champ électrique de l'onde lumineuse. Tout le problème se ramène au calcul de β.

Dans la théorie classique on considère l'électron optique comme une particule dont le mouvement est déterminé par l'action d'une force quasi élastique. Dans cette hypothèse on arrive à l'expression suivante du coefficient de polarisabilité

$$\beta = \frac{e^2}{\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}, \tag{92.4}$$

où e est la charge de l'électron, μ sa masse, ω_0 la fréquence propre de l'électron optique et ω la fréquence du champ extérieur [1]). Dans le cas où l'atome comporte plusieurs électrons ayant des fréquences propres différentes $\omega_0, \omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_k, \ldots$, et si le nombre d'électrons ayant la même fréquence propre ω_k est f_k, on utilisera à la place de (92.4) la formule suivante

$$\beta = \frac{e^2}{\mu} \sum_k \frac{f_k}{\omega_k^2 - \omega^2}. \tag{92.5}$$

Le nombre f_k peut être considéré comme le nombre d'oscillateurs de fréquence propre ω_k en action dans l'atome. Cette formule décrit correctement la dispersion du point de vue de la dépendance de β avec la fréquence ω de la lumière incidente (ainsi que de celle de l'indice de réfraction). Cependant tout étonnant que cela paraisse, l'expérience donne des résultats tels que le nombre f_k est plus petit que un.

Passons maintenant à l'exposé de la théorie quantique de la dispersion, qui aboutit pour une diffusion cohérente à la même formule (92.5) de la théorie classique. Mais dans cette formule quantique la quantité f_k représente tout autre chose que le nombre d'électrons de la sorte k. Aussi désignerons-nous f_k, selon la terminologie adoptée, par le terme *force de l'oscillateur*.

La théorie quantique permet de calculer les valeurs de la force des oscillateurs f_k qui sont conformes aux données expérimentales.

En théorie quantique le problème de la dispersion de la lumière est analogue à celui de la théorie quantique de l'émission et de l'absorption de la lumière. De même que dans ce dernier cas on cherche à calculer la probabilité d'absorption ou d'émission d'un quantum de lumière, dans la théorie de dispersion on peut se livrer au calcul de la probabilité de ce qu'un quantum de lumière initial (faisceau incident) modifie, lors de son interaction avec le milieu, la direction de son impulsion ainsi que dans le cas le plus général, son énergie.

En nous basant sur le principe de correspondance nous utiliserons un procédé de calcul, à la fois plus simple et plus proche de la théorie clas-

[1]) Voir, par exemple, G. Landsberg, *Cours d'optique*, M., 1976 (en russe).

sique. Nous commencerons par calculer le moment électrique $\mathbf{p}(t)$ qui apparaît dans l'atome soumis à l'action du champ alternatif de l'onde lumineuse. Nous supposerons que la lumière est monochromatique de fréquence ω. Nous considérerons à nouveau le cas où la longueur d'onde λ est beaucoup plus grande que les dimensions a de notre système quantique; on peut alors exprimer l'intensité $\mathcal{E}(t)$ du champ électrique de l'onde lumineuse au sein du système quantique (atome ou molécule) par la formule

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos \omega t. \tag{92.6}$$

Posons qu'avant l'application du champ lumineux, l'atome occupait un de ses niveaux quantiques E_n; soit $\psi_n^0(\mathbf{r}, t)$ la fonction propre de cet état.

Sous l'action de la lumière, l'état de l'atome sera modifié (y apparaissent des oscillations forcées). Ce nouvel état sera décrit par la fonction $\psi_n(\mathbf{r}, t)$ qui doit satisfaire à l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \psi_n}{\partial t} = \hat{H}^0 \psi_n + \hat{W} \psi_n, \tag{92.7}$$

où $\hat{H}^0$ est l'opérateur de l'énergie totale du système (en l'absence du champ lumineux), et $\hat{W}$ la perturbation provoquée par l'onde lumineuse. D'après (92.6) $\hat{W}$ est égal à:

$$\hat{W} = e(\mathcal{E}_0 \mathbf{r}) \cos \omega t. \tag{92.8}$$

Pour résoudre l'équation (92.7) écrivons ψ_n sous la forme

$$\psi_n(\mathbf{r}, t) = \psi_n^0(\mathbf{r})\, e^{-i\omega_n t} + u_n(\mathbf{r})\, e^{-i(\omega_n - \omega)t} + v_n(\mathbf{r})\, e^{-i(\omega_n - \omega)t}, \tag{92.9}$$

où $\omega_n = \frac{E_n}{\hbar}$ et u_n et v_n sont les corrections qu'il faut apporter à ψ_n^0 et que nous chercherons à déterminer. ψ_n^0 est la fonction de l'état stationnaire du système non perturbé.

$$\hat{H}^0 \psi_n^0 = E_n \psi_n^0. \tag{92.10}$$

Portons (92.9) dans (92.7) et négligeons en première approximation les produits Wu_n, Wv_n (puisque ces termes étant proportionnels à $\mathcal{E}^2$ se rapportent à la deuxième approximation); nous obtenons alors

$$\hbar(\omega_n - \omega)\, u_n e^{i\omega t} + \hbar(\omega_n + \omega)\, v_n e^{-i\omega t} =$$
$$= \hat{H}^0 u_n e^{i\omega t} + \hat{H}_0 v_n e^{-i\omega t} + e(\mathcal{E}_0 \mathbf{r}) \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2} \psi_n^0. \tag{92.11}$$

En identifiant les coefficients des composantes de Fourier nous obtenons pour u_n et v_n les équations

$$\hbar(\omega_n - \omega)\, u_n = \hat{H}^0 u_n + \frac{e(\mathcal{E}_0 \mathbf{r})}{2} \psi_n^0, \tag{92.12}$$

$$\hbar(\omega_n + \omega)\, v_n = \hat{H}^0 v_n + \frac{e(\mathcal{E}_0 \mathbf{r})}{2} \psi_n^0. \tag{92.12'}$$

Pour résoudre ces équations développons u et v en séries suivant les fonctions orthogonales ψ_n^0:

$$u_n = \sum_l A_{nl}\psi_l^0, \tag{92.13}$$

$$v_n = \sum_l B_{nl}\psi_l^0. \tag{92.13'}$$

Substituons ces expressions de u_n et de v_n dans (92.12) et (92.12'); en remarquant que les fonctions ψ_l^0 satisfont à l'équation $\hat{H}^0\psi_l^0 = E_l\psi_l^0$ nous avons

$$\hbar \sum A_{nl}(\omega_n - \omega_l - \omega)\,\psi_l^0 = e\,\frac{(\mathcal{E}_0\mathbf{r})}{2}\,\psi_n^0, \tag{92.14}$$

$$\hbar \sum_l B_{nl}(\omega_n - \omega_l + \omega)\,\psi_l^0 = e\,\frac{(\mathcal{E}_0\mathbf{r})}{2}\,\psi_n^0. \tag{92.14'}$$

Multiplions par ψ_k^{0*} et intégrons dans tout l'espace. Vu l'orthogonalité des fonctions ψ_l^0, ψ_k^{0*}, nous obtenons

$$\hbar(\omega_n - \omega_k - \omega)\,A_{nk} = \frac{e}{2}\int \psi_k^{0*}\,(\mathcal{E}_0\mathbf{r})\,\psi_n^0\,dv, \tag{92.15}$$

$$\hbar(\omega_n - \omega_k + \omega)\,B_{nk} = \frac{e}{2}\int \psi_k^{0*}\,(\mathcal{E}_0\mathbf{r})\,\psi_n^0\,dv. \tag{92.15'}$$

On en tire A_{nk} et B_{nk}

$$A_{nk} = -\frac{\mathcal{E}_0\,\mathbf{D}_{kn}}{2\hbar(\omega_{nk} - \omega)}, \tag{92.16}$$

$$B_{nk} = -\frac{\mathcal{E}_0\,\mathbf{D}_{kn}}{2\hbar(\omega_{nk} + \omega)}, \tag{92.16'}$$

où

$$\omega_{nk} = \omega_n - \omega_k = \frac{E_n - E_k}{\hbar}$$

sont les fréquences propres de l'atome, et $\mathbf{D}_{kn}$ l'élément de matrice du vecteur moment électrique.

Il s'ensuit de (92.16) et (92.16') que notre procédé de résolution des équations (92.14) et (92.14') n'est utilisable que lorsque la fréquence ω de la lumière incidente ne coïncide avec aucune des fréquences propres ω_{nk} de l'atome, autrement dit lorsqu'on est loin des conditions de résonance. L'écart minimum par rapport à la résonance $\omega = \omega_{nk}$ est donné par

$$|\,\mathcal{E}_0\,\mathbf{D}_{kn}\,| \ll 2\,\hbar\,|\,\omega_{nk} \pm \omega\,|.$$

Ce n'est qu'à cette condition que A_{nk} et $B_{nk} \ll 1$. Pour que notre calcul embrasse tout aussi bien la région de résonance, il faut tenir compte de l'atténuation des résonateurs $\mathbf{D}_{kn}\,e^{i\omega_{kn}t}$.

Si nous portons maintenant les valeurs de A_{nk} et de B_{nk} dans (92.13) et (92.13') et celles de u_n et de v_n dans (92.9), nous obtenons une expression approchée de $\psi_n(\mathbf{r}, t)$:

$$\psi_n(\mathbf{r}, t) = \psi_n^0(\mathbf{r})\, e^{-i\omega_n t} - \frac{e^{-i(\omega_n-\omega)t}}{2\hbar} \sum_k \frac{\mathscr{E}_0 \mathbf{D}_{kn}}{\omega_{nk}-\omega}\, \psi_k^0(\mathbf{r}) - \frac{e^{-i(\omega_n+\omega)t}}{2\hbar} \sum_k \frac{\mathscr{E}_0 \mathbf{D}_{kn}}{\omega_{nk}+\omega}\, \psi_k^0(\mathbf{r}). \qquad (92.17)$$

Calculons en première approximation le moment électrique $\mathbf{p}_{nn}(t)$ qui est induit par le champ $\mathscr{E}(t)$ dans un atome à l'état ψ_n^0. Dès qu'on applique le champ l'atome passe à l'état $\psi_n(\mathbf{r}, t)$. Dans ce dernier état le moment électrique moyen est égal à:

$$\mathbf{p}_{nn} = -e \int \psi_n^*(\mathbf{r}, t)\, \mathbf{r}\, \psi_n(\mathbf{r}, t)\, dv = -e \int |\psi_n(\mathbf{r}, t)|^2\, \mathbf{r}\, dv. \qquad (92.18)$$

D'après (92.17), $|\psi_n(\mathbf{r}, t)|^2$ est égal, aux termes en $\mathscr{E}_0$ près, à:

$$|\psi_n(\mathbf{r}, t)|^2 = |\psi_n^0|^2 - \frac{e^{i\omega t}}{2\hbar} \sum_k \frac{\mathscr{E}_0 \mathbf{D}_{kn}}{\omega_{nk}-\omega}\, \psi_n^{0*} \psi_k^0 - \frac{e^{-i\omega t}}{2\hbar} \sum_k \frac{\mathscr{E}_0 \mathbf{D}_{kn}}{\omega_{nk}+\omega}\, \psi_n^{0*} \psi_k^0 - \frac{e^{-i\omega t}}{2\hbar} \sum_k \frac{\mathscr{E}_0 \mathbf{D}_{kn}^*}{\omega_{nk}-\omega}\, \psi_k^{0*} \psi_n^0 - \frac{e^{i\omega t}}{2\hbar} \sum_k \frac{\mathscr{E}_0 \mathbf{D}_{kn}^*}{\omega_{nk}+\omega}\, \psi_k^{0*} \psi_n^0.$$

En portant cette expression dans (92.18) et en remarquant que

$$-e \int \psi_k^{0*}\, \mathbf{r}\, \psi_n^0\, dv = \mathbf{D}_{kn},$$

on obtient

$$\mathbf{p}_{nn}(t) = \mathbf{D}_{nn} - \frac{e^{i\omega t}}{2\hbar} \sum_k \left(\frac{(\mathscr{E}_0 \mathbf{D}_{kn})\, \mathbf{D}_{kn}^*}{\omega_{nk}-\omega} + \frac{(\mathscr{E}_0 \mathbf{D}_{kn}^*)\, \mathbf{D}_{kn}}{\omega_{nk}+\omega} \right) - \frac{e^{-i\omega t}}{2\hbar} \sum_k \left(\frac{(\mathscr{E}_0 \mathbf{D}_{kn})\, \mathbf{D}_{kn}^*}{\omega_{nk}+\omega} + \frac{(\mathscr{E}_0 \mathbf{D}_{kn}^*)\, \mathbf{D}_{kn}}{\omega_{nk}-\omega} \right). \qquad (92.19)$$

Nous voyons ainsi que le moment électrique $\mathbf{p}_{nn}(t)$ comporte deux parties: *un moment* $\mathbf{D}_{nn}$ *indépendant du temps* et *un moment induit supplémentaire, qui est proportionnel à l'intensité du champ appliqué.* $\mathbf{D}_{nn}$ est tout simplement le moment électrique moyen de l'atome (ou de la molécule) à l'état n. Comme il est indépendant du temps il ne contribue aucunement à la dispersion de la lumière. Le moment induit, lui, varie périodiquement en fonction du temps et ce à la fréquence même de la lumière incidente ω. En outre la phase des oscillations de ce moment variable est en relation définie avec celle du vecteur champ électrique de la lumière incidente.

C'est l'existence de ce moment supplémentaire induit qui détermine la diffusion d'une lumière cohérente, c'est-à-dire sa dispersion. Désignons ce moment induit par $\mathbf{p}'_{nn}(t)$:

$$\mathbf{p}'_{nn} = \mathbf{p}_{nn} - \mathbf{D}_{nn}.$$

D'après (92.19) ce moment induit peut s'écrire sous forme de trois composantes

$$\left.\begin{aligned}(\mathbf{p}'_{nn})_x &= \Re\left(\beta_{xx}\,\mathcal{E}_{0x}e^{i\omega t} + \beta_{xy}\,\mathcal{E}_{0y}\,e^{i\omega t} + \beta_{xz}\,\mathcal{E}_{0z}\,e^{i\omega t}\right),\\ (\mathbf{p}'_{nn})_y &= \Re\left(\beta_{yx}\,\mathcal{E}_{0x}e^{i\omega t} + \beta_{yy}\,\mathcal{E}_{0y}\,e^{i\omega t} + \beta_{yz}\,\mathcal{E}_{0z}\,e^{i\omega t}\right),\\ (\mathbf{p}'_{nn})_z &= \Re\left(\beta_{zx}\,\mathcal{E}_{0x}e^{i\omega t} + \beta_{zy}\,\mathcal{E}_{0y}\,e^{i\omega t} + \beta_{zz}\,\mathcal{E}_{0z}\,e^{i\omega t}\right).\end{aligned}\right\} \qquad (92.20)$$

Le symbole $\Re$ sert à indiquer la partie réelle de l'expression qui lui fait suite.

L'ensemble de toutes les quantités β_{xy} constitue le tenseur de la polarisabilité atomique

$$\beta = \begin{vmatrix}\beta_{xx} & \beta_{xy} & \beta_{xz}\\ \beta_{yx} & \beta_{yy} & \beta_{yz}\\ \beta_{zx} & \beta_{zy} & \beta_{zz}\end{vmatrix} \qquad (92.21)$$

dont les composantes sont généralement de la forme

$$\beta_{xy} = -\frac{1}{\hbar}\sum_k\left(\frac{(\mathbf{D}_{kn})_y\,(\mathbf{D}_{nk})_x}{\omega_{nk}-\omega} + \frac{(\mathbf{D}_{nk})_y\,(\mathbf{D}_{kn})_x}{\omega_{nk}+\omega}\right); \qquad (92.22)$$

dans cette expression $(\mathbf{D}_{nk})_x$, $(\mathbf{D}^*_{kn})_y$, etc., représentent les projections des vecteurs $\mathbf{D}_{nk}$, $\mathbf{D}^*_{kn}$ sur les axes OX et OY. Les autres composantes du tenseur β s'obtiennent en remplaçant dans (92.22) les indices x et y par tous les couples des indices x, y, z. Comme $\mathbf{D}_{kn} = \mathbf{D}^*_{nk}$ le tenseur (92.22) est hermitien

$$\beta_{xy} = \beta^*_{yx}, \qquad (92.23)$$

et par conséquent les termes diagonaux β_{xx}, β_{yy}, β_{zz} sont réels.

Dans le cas général, lorsque les termes β_{xy}, β_{xz}, β_{yz} sont les quantités complexes, la phase et la direction du moment induit $\mathbf{p}'_{nn}$ sont différentes de celles du champ électrique $\mathcal{E}(t)$ de l'onde incidente. Dans les cas où toutes les composantes du tenseur β sont réelles, la direction du vecteur $\mathbf{p}'_{nn}$ est différente de celle du champ, mais leurs phases sont identiques.

Pour confronter les résultats obtenus avec la théorie classique considérons un cas particulier, mais très important, où le tenseur β se réduit à un scalaire, c'est-à-dire lorsque $\beta_{xy} = \beta_{xz} = \beta_{yz} = 0$ et $\beta_{xx} = \beta_{yy} = \beta_{zz} = \beta$. Dans ce cas aussi bien la direction que la phase du moment induit coïncident avec la direction et la phase du champ électrique de l'onde incidente.

C'est en considérant ce cas particulier qu'il est facile de faire apparaître la différence qui existe entre les théories quantique et classique de la dispersion. En admettant l'hypothèse ci-dessus, et en remarquant que $\omega_{kn} = -\omega_{nk}$, on tire de (92.22)

$$\beta = \beta_{xx} = \beta_{yy} = \beta_{zz} = \frac{2}{\hbar} \sum_k \frac{\omega_{kn} \, |(\mathbf{D}_{nk})_x|^2}{\omega_{nk}^2 - \omega^2}, \tag{92.24}$$

où

$$(\mathbf{D}_{nk})_x = -e \int \psi_n^{0*} \, x \psi_k^0 \, dv.$$

On postule également que le système est isotrope, ce qui entraîne

$$|(\mathbf{D}_{nk})_x|^2 = |(\mathbf{D}_{nk})_y|^2 = |(\mathbf{D}_{nk})_z|^2.$$

La formule de la polarisabilité β (92.24) peut s'écrire sous une forme parfaitement analogue à celle de l'équation classique (92.5):

$$\beta = \frac{e^2}{\mu} \sum_k \frac{f_{nk}}{\omega_{kn}^2 - \omega^2}, \tag{92.5'}$$

où

$$f_{nk} = \frac{2\mu \, |x_{nk}|^2 \omega_{kn}}{\hbar} = \frac{2\mu \, |\mathbf{D}_{nk}|^2 \omega_{kn}}{e^2 \hbar}. \tag{92.25}$$

En mécanique quantique on désigne la quantité f_{nk} sous le nom de *force de l'oscillateur*. Elle se trouve en relation simple avec la probabilité des transitions spontanées A_n^k. D'après (88.9) nous pouvons écrire

$$f_{nk} = \frac{3\mu c^3}{2e^2 \omega_{kn}^2} A_n^k.$$

Ceci montre que la force de l'oscillateur f_{nk} caractérise l'intensité du rayonnement spontané.

Connaissant les fonctions d'onde du système on peut calculer les quantités f_{nk} [1]).

Nous voyons qu'en mécanique quantique les quantités f_{nk} ont une toute autre signification qu'en mécanique classique, où la quantité f_k avait le sens du nombre d'électrons de la sorte k, et devait donc être un nombre entier. Les forces des oscillateurs f_{nk} ne sont pas représentées par des nombres entiers, en accord avec l'expérience. On peut d'ailleurs démontrer que leur somme est égale à 1 [2]). D'après la théorie quantique, ainsi que le montre la formule (92.5'), la somme des termes de dispersion de la forme $\frac{1}{\omega_{nk}^2 - \omega^2}$ existe même lorsqu'il n'y a qu'un seul électron se

[1]) H. Bethe, E. Salpiter, *Quantum Mechanics of one and two-electron atoms*, Berlin, Springer Verlag, 1957, §§ 59, 60.

[2]) H. Bethe, E. Salpiter, *Quantum Mechanics of one and two-electron atoms*, Berlin, Springer Verlag, 1957, §§ 61, 69.

trouvant à l'état ψ_n^0. Cela résulte directement de ce que par rapport à ses interactions avec la lumière un système quantique se comporte comme un ensemble d'oscillateurs de moments $\mathbf{D}_{mn}\, e^{i\omega_{mn} t}$ même s'il ne s'agit que d'une seule particule.

Dans le cas où l'atome peut se trouver non seulement à l'état ψ_n^0, mais aussi en d'autres états (ensemble mixte), on calcule la polarisabilité totale β en multipliant la polarisabilité des atomes se trouvant à l'état ψ_n^0 par la probabilité de trouver des atomes dans cet état ψ_n^0, et en sommant les expressions ainsi obtenues. En désignant par w_n la probabilité de trouver l'atome à l'état ψ_n^0, la polarisabilité α de 1 cm³ de gaz est donnée par l'expression

$$\alpha = \frac{e^2 N}{\mu} \sum_n \sum_k w_n \frac{f_{nk}}{\omega_{nk}^2 - \omega^2} = N\beta, \tag{92.26}$$

N étant le nombre d'atomes par cm³, $\sum_n w_n = 1$. D'après (92.2) et (92.26) la dépendance de l'indice de réfraction avec la fréquence de la lumière incidente est donnée par

$$n^2(\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2 N}{\mu} \sum_n \sum_k w_n \frac{f_{nk}}{\omega_{nk}^2 - \omega^2}\,. \tag{92.27}$$

Il arrive souvent que parmi les différents termes de la somme figurant dans (92.27) un ou plusieurs termes prédominent. Ceci se produit lorsque la fréquence ω n'est pas très différente de la fréquence de résonance ω_{nk}.

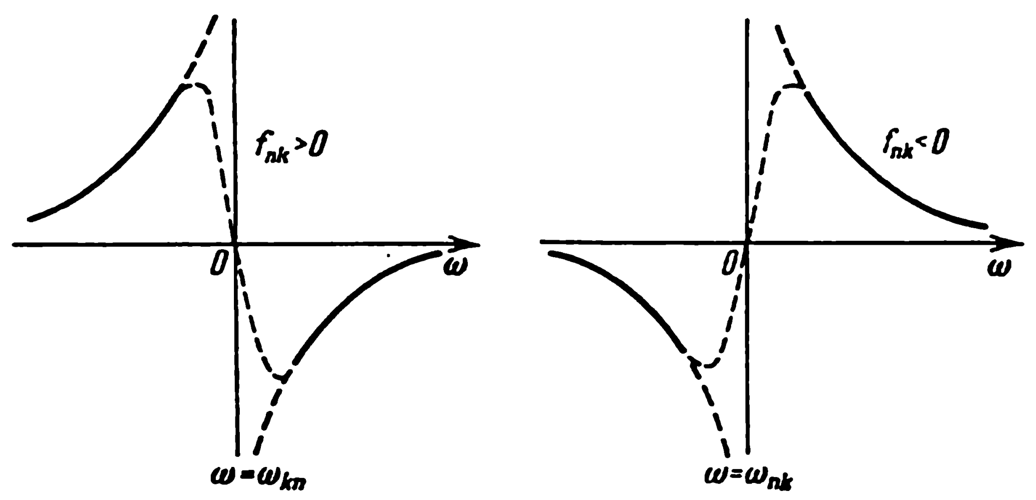


Fig. 71. Courbes de dispersion dans le cas d'une dispersion positive et d'une dispersion négative.

La force de l'oscillateur f_{nk} peut assumer aussi des valeurs négatives. Lorsqu'un atome se trouve à l'état excité (n), on peut trouver parmi les états k des états pour lesquels $\omega_{kn} < 0$ (c.-à-d. $E_k < E_n$). Dans ce cas la courbe de dispersion présente une allure très particulière correspondant à une dispersion *négative*. Le graphique de gauche de la fig. 71 représente

l'allure d'une courbe de dispersion dans la région de la dispersion anomale mais positive ($f_{nk} > 0$). Ce type de dispersion a fait l'objet d'un grand nombre de recherches parmi lesquelles des études particulièrement détaillées sont dues à Rojdestvensky [1]). Le graphique de droite sur la fig. 71 représente la courbe de dispersion négative ($f_{nk} < 0$); c'est un cas qui n'a pu être prévu par la théorie classique. Le phénomène de la dispersion négative a été mis en évidence par Ladenburg [2]).

En ce qui concerne la détermination expérimentale de la valeur des forces d'oscillateurs, on peut dire que ce n'est pas une tâche facile.

Pour illustrer le bon accord entre la théorie et l'expérience, nous citerons le rapport des valeurs de forces d'oscillateurs d'après les données de Ladenburg et Carst [3]) pour les raies H_α et H_β de la série de Balmer: $5{,}9:1 > f_\alpha : f_\beta > 4{,}66:1$; la théorie donne $f_\alpha : f_\beta = 5{,}37:1$.

§ 93. Dispersion par effet Raman. Optique non linéaire

Nous venons de calculer le moment électrique $\mathbf{p}'_{nn}$ induit par la lumière dans le n-ième état de l'atome. Voyons maintenant quel est le moment électrique $\mathbf{p}_{mn}$ supplémentaire qu'induit la lumière dans un système quantique lors de sa transition d'un état m à un autre état n. Ce problème se résout facilement en utilisant les résultats du paragraphe précédent. La formule (92.17) définit l'état $\psi_n(\mathbf{r}, t)$ dans lequel transite sous l'action de la lumière le système quantique qui se trouvait à l'état $\psi_n^0(\mathbf{r})\, e^{-i\omega_n t}$. Nous pouvons écrire une formule semblable pour l'état $\psi_m(\mathbf{r}, t)$ auquel aboutit sous l'action de la lumière le système qui se trouvait initialement dans l'état $\psi_m^0(\mathbf{r})\, e^{-i\omega_m t}$. Au lieu de (92.18) nous aurons pour le moment $\mathbf{p}_{mn}(t)$ correspondant à la transition $m \to n$, la formule suivante

$$\mathbf{p}_{mn}(t) = -e\int \psi_m^*(\mathbf{r}, t)\, \mathbf{r}\, \psi_n(\mathbf{r}, t)\, dv. \tag{93.1}$$

En substituant ici à $\psi_n(\mathbf{r}, t)$ son expression (92.17) et à $\psi_m^*(\mathbf{r}, t)$ l'expression que l'on obtient à partir de (92.17) en remplaçant l'indice n par l'indice m, nous obtenons

$$\mathbf{p}_{mn}(t) = \mathbf{D}_{mn}\, e^{i\omega_{mn} t} + e^{i(\omega_{mn}+\omega)t}\, \mathbf{D}_{mn}^{(+)} + e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}\, \mathbf{D}_{mn}^{(-)}, \tag{93.2}$$

avec

$$\mathbf{D}_{mn}^{(+)} = -\frac{1}{2\hbar} \sum_k \left[\frac{(\mathcal{E}_0 \mathbf{D}_{kn})\, \mathbf{D}_{mk}}{\omega_{nk} - \omega} + \frac{(\mathcal{E}_0 \mathbf{D}_{mk})\, \mathbf{D}_{kn}}{\omega_{mk} + \omega} \right], \tag{93.3}$$

$$\mathbf{D}_{mn}^{(-)} = -\frac{1}{2\hbar} \sum_k \left[\frac{(\mathcal{E}_0 \mathbf{D}_{kn})\, \mathbf{D}_{mk}}{\omega_{nk} + \omega} + \frac{(\mathcal{E}_0 \mathbf{D}_{mk})\, \mathbf{D}_{kn}}{\omega_{mk} - \omega} \right]. \tag{93.3'}$$

---

1) D. Rojdestvensky a utilisé la méthode dite des « crochets », cf. D. Rojdestvensky, *Contribution à l'étude de la dispersion anomale dans les vapeurs de sodium*, JRFHO, partie physique, 42 (1910).

2) R. Ladenburg, Zs. f. Phys. 65, 167 (1930).

3) R. Ladenburg, A. Carst, Zs. f. Phys. 48, 192 (1928).

Nous voyons donc qu'en plus du moment électrique $\mathbf{D}_{mn}$ que nous avons défini ci-dessus comme dépendant du temps selon une loi périodique avec la fréquence ω_{mn} apparaissent encore deux autres moments électriques induits par la lumière incidente (93.3) et (93.3'); les fréquences d'oscillations de ces moments sont des fréquences de combinaison $\omega = \omega_{mn} \pm \omega$. Nous savons que le moment électrique $\mathbf{D}_{mn}$ détermine l'absorption et l'émission du rayonnement accompagnant les transitions $E_m \rightleftarrows E_n$. Les moments supplémentaires $\mathbf{D}_{mn}^{(+)}$ et $\mathbf{D}_{mn}^{(-)}$ déterminent, eux, la dispersion de la lumière incidente dont la fréquence s'en trouve modifiée. Ces nouvelles fréquences sont égales soit à la somme, soit à la différence de la fréquence ω de la lumière incidente et de l'une des fréquences propres du système $\omega_{mn} = \dfrac{E_m - E_n}{\hbar}$.

Pour calculer l'intensité de la lumière diffusée nous appliquerons le principe de correspondance selon lequel tout atome émet ou absorbe la lumière à la manière d'un ensemble d'oscillateurs. D'après (93.2) nous avons affaire à trois oscillateurs. Nous avons défini le premier au § 88; les deux autres oscillateurs sont

$$\mathbf{D}_{mn}^{(+)} e^{i(\omega_{mn}+\omega)t} \quad \text{et} \quad \mathbf{D}_{mn}^{(-)} e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}. \tag{93.4}$$

En utilisant la formule (88.16) donnant la valeur moyenne de l'énergie rayonnée par seconde par un oscillateur, nous obtenons les formules suivantes pour les intensités des radiations de fréquences $\omega' = \omega_{mn} + \omega$ et $\omega'' = \omega_{mn} - \omega$:

$$\frac{dE'}{dt} = \frac{4(\omega_{mn}+\omega)^4}{3c^3} |\mathbf{D}_{mn}^{(+)}|^2, \tag{93.5}$$

$$\frac{dE''}{dt} = \frac{4(\omega_{mn}-\omega)^4}{3c^3} |\mathbf{D}_{mn}^{(-)}|^2, \tag{93.5'}$$

$\mathbf{D}_{mn}^{(+)}$ et $\mathbf{D}_{mn}^{(-)}$ sont donnés par les formules (93.3) et (93.3') et dépendent de l'intensité de la lumière incidente. En faisant appel à la loi de conservation de l'énergie nous pouvons interpréter le fait que la lumière diffusée est d'une fréquence différente de celle de la lumière incidente en nous basant sur la notion de quanta de lumière. Soit un atome qui à l'état n présente une énergie E_n. Cet atome entre en « collision » avec un quantum de lumière de fréquence ω (son énergie est $\varepsilon = \hbar\omega$). Par suite de la collision une partie de l'énergie du quantum incident peut être utilisée pour exciter l'atome (transition à l'état $E_m > E_n$). Le quantum diffusé possédera alors une énergie égale à

$$\varepsilon'' = \hbar\omega'' = \hbar\omega - (E_m - E_n)$$

(fig. 72, *a*) et sa fréquence sera $\omega'' = \omega - \omega_{mn}$, $\omega > \omega_{mn} > 0$. Si l'atome se trouve dans l'état $E_m > E_n$, le quantum diffusé peut capter une partie de l'énergie de l'atome, qui passera à un état d'énergie inférieur E_n. Dans ce dernier cas l'énergie du quantum diffusé sera égale à (fig. 72, *b*)

$$\varepsilon' = \hbar\omega' = \hbar\omega + (E_m - E_n),$$

et sa fréquence sera $\omega' = \omega + \omega_{mn}$ avec $\omega_{mn} > 0$. Les intensités du rayonnement des fréquences ω' et ω'' sont données par les formules (93.5) et (93.5'). Nous voyons que la loi de conservation de l'énergie entre le système quantique et le rayonnement exclut la possibilité de diffuser une lumière de fréquence $\omega < \omega_{mn}$. Ce résultat ne découle pas automatiquement

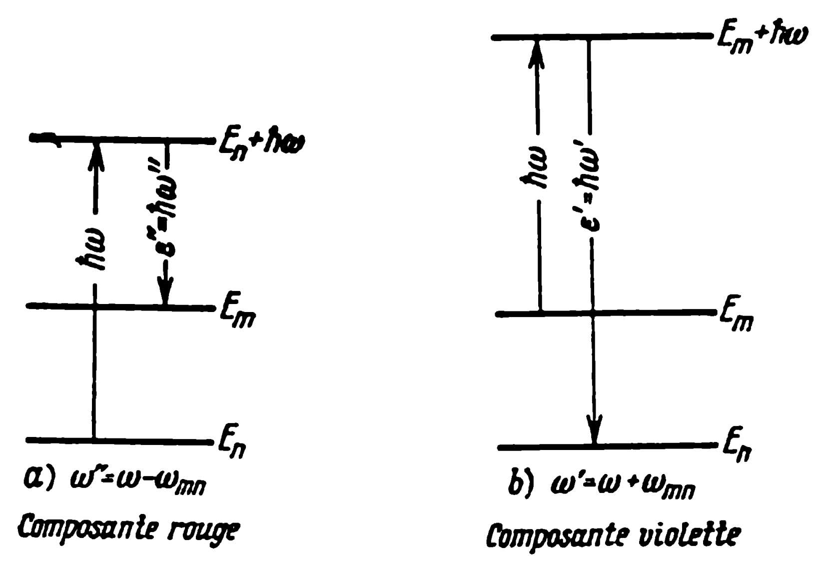


Fig. 72. Schéma des transitions d'une diffusion Raman de la lumière.

de la formule (93.5) et représente une condition spéciale qui doit être imposée tant que nous restons dans le cadre du principe de correspondance [1]).

Pour calculer les valeurs absolues de l'intensité de la lumière diffusée de fréquences ω' et ω'' il suffit de multiplier (93.5) par le nombre N_m d'atomes se trouvant à l'état m et (93.5') par le nombre N_n d'atomes se trouvant à l'état n. Comme les fréquences $\omega' > \omega$, on les appelle souvent composantes « violettes » du rayonnement diffusé; les fréquences $\omega'' < \omega$ sont appelées, elles, composantes « rouges » du rayonnement diffusé. Les intensités des composantes « violettes » sont

$$I' = N_m \frac{4(\omega + \omega_{mn})^4}{3c^3} |\mathbf{D}_{mn}^{(+)}|^2, \tag{93.6}$$

et les intensités des composantes « rouges » sont

$$I'' = N_n \frac{4(\omega - \omega_{mn})^4}{3c^3} |\mathbf{D}_{mn}^{(-)}|^2. \tag{93.6'}$$

Le rapport de ces intensités est égal à:

$$\frac{I'}{I''} = \frac{N_m(\omega + \omega_{mn})^4}{N_n(\omega - \omega_{mn})^4} \frac{|\mathbf{D}_{mn}^{(+)}|^2}{|\mathbf{D}_{mn}^{(-)}|^2}. \tag{93.7}$$

[1]) Ce résultat s'obtient tout naturellement dans la théorie quantique de rayonnement. Voir, par exemple, J. Brandmuller, H. Moser, *Einführung in die Raman-spektroskopie*, Darmstadt, 1962.

L'effet Raman dans les corps solides a été mis en évidence dans les études expérimentales de G. Landsberg et L. Mandelstamm et dans les corps liquides il a été étudié par Raman. Dans les deux cas les fréquences ω_{mn} étaient des fréquences vibratoires; dans les expériences de Raman c'étaient les fréquences d'oscillations des molécules, et dans celles de Landsberg et Mandelstamm, les fréquences ω_{mn} étaient les fréquences des oscillations moléculaires dans le cristal. L'application de la formule (93.7) à ces expériences permet de prédire que l'intensité des composantes « violettes » doit augmenter avec la température. Effectivement le nombre N_m d'états oscillatoires excités du cristal croît avec la température T conformément à la loi

$$N_m \sim \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{mn}}{kT}} - 1}.$$

L'intensité des composantes violettes du spectre de Raman doit donc augmenter en conséquence.

Les fréquences oscillatoires des molécules dépendent de leurs structures. De ce fait l'étude des vibrations des molécules constitue un puissant outil pour l'étude de leur structure. Comme les fréquences de ces vibrations se situent dans la région infrarouge du spectre et comme d'autre part il existe des vibrations moléculaires qui ne modifient pas le moment électrique (vibrations optiquement inactives), l'étude directe des fréquences de vibrations des molécules est fort délicate. La diffusion Raman facilite notablement ces études puisqu'alors nous pouvons avoir affaire à la lumière visible et la mesure de sa fréquence permet de calculer les fréquences des vibrations moléculaires, qu'elles soient optiquement actives ou non. L'étude de l'effet Raman constitue actuellement un important domaine de recherches physiques.

Le lecteur trouvera une étude détaillée de l'effet Raman dans le livre de Brandmuller et Moser que nous avons déjà cité.

Voyons maintenant comment se comportent les atomes dans un champ alternatif de grande intensité [1]). Jusqu'à maintenant nous avons admis que le champ alternatif (92.6) n'exerçait aucune influence sur la position des niveaux d'énergie de l'atome. L'action exercée par le champ se limitait à induire un petit moment électrique ayant une fréquence d'oscillation égale à celle du champ extérieur ω. Or nous savons que dans un champ électrique continu de grande intensité il se produit un éclatement des niveaux dégénérés de l'atome, connu sous le nom d'effet Stark (§ 72). Si le champ de grande intensité est alternatif ($\omega \neq 0$) les niveaux d'énergie de l'atome se mettront en mouvement et le caractère de la diffusion de la lumière se trouvera radicalement modifié. Cet effet se rapporte à un nouveau domaine de l'optique, à l'*optique non linéaire*.

---

[1]) Voir notamment une publication originale de D. Blokhintzev dans Phys. Z. d. Sowjetunion **4**, 501 (1933).

Le calcul de ce nouvel effet peut être ramené à une généralisation du procédé de calcul de la dispersion exposé ci-dessus. Avant tout il importe de tenir compte de l'éclatement des niveaux dégénérés (cf. §§ 68, 72). Soient $\psi^0_{n\alpha}(x)$ les fonctions d'onde appartenant au niveau E_n dégénéré f-fois à l'état non perturbé. Choisissons une combinaison linéaire de ces fonctions qui soit la fonction d'onde propre du niveau $E_{n\beta} = E_n + \varepsilon_{n\beta}$ dissocié par le champ $\mathcal{E}_0$:

$$\varphi^0_{n\beta}(x) = \sum_{\alpha=1}^{f} C_{\beta\alpha}\,\psi^0_{n\alpha}(x). \tag{93.8}$$

En procédant ainsi nous tenons compte de l'effet Stark correspondant à $\omega = 0$. Par rapport aux fonctions $\varphi^0_{n\beta}(x)$ les éléments de matrice de l'énergie de perturbation (92.8) seront diagonaux

$$< n\beta' \mid W \mid n\beta > = \varepsilon_{n\beta}\,\delta_{\beta'\beta}. \tag{93.9}$$

Nous bâtirons maintenant la fonction perturbée (92.9) en utilisant les fonctions propres $\varphi^0_{n\beta}(x)$ qui caractérisent les états stationnaires de l'atome en présence du champ continu $\mathcal{E}_0$, tenant donc compte de l'effet Stark. Les fréquences propres de ces états sont alors égales à $\omega_{n\beta} = \omega_n + \frac{1}{\hbar}\times$ $\times\,\varepsilon_{n\beta}$, de sorte que la dépendance des fonctions d'onde $\varphi^0_{n\beta}(x)$ avec le temps s'exprime par le facteur $e^{-i\omega_{n\beta}t}$. Pour tenir encore compte de la variation du champ dans le temps (92.6) nous remplacerons dans (93.9) la quantité constante W par la quantité variable (92.8). Le taux d'éclatement des niveaux $\varepsilon_{n\beta}$ sera alors lui aussi fonction du temps:

$$\varepsilon_{n\beta}(t) = \varepsilon_{n\beta}\cos\omega t. \tag{93.10}$$

Il apparaît aussitôt que pour ω petit cette équation décrit correctement les oscillations des niveaux de l'atome résultant de l'éclatement sous l'action du champ appliqué; la position de ces niveaux sera à tout instant en phase avec le champ (92.6) (approximation adiabatique).

Nous arriverons à une description plus précise de l'effet en posant

$$\omega_{n\beta}(t) = \omega_{n\beta} + \frac{\varepsilon_{n\beta}}{\hbar}\cos\omega t = \omega_{n\beta} + \Delta\omega_{n\beta}\cos\omega t, \tag{93.11}$$

ce qui nous permet de remplacer dans (92.9) le facteur $e^{-i\omega_n t}$ par

$$\Phi_{n\beta}(t) = \exp\left(-i\omega_{n\beta}\,t - i\Delta\omega_{n\beta}\int_0^t \cos\omega\tau\,d\tau\right). \tag{93.12}$$

Partant de là nous chercherons une fonction perturbée qui soit de la forme

$$\varphi_{n\beta}(\mathbf{r}, t) = [\varphi^0_{n\beta}(\mathbf{r}) + u_{n\beta}\,e^{i\omega t} + v_{n\beta}\,e^{-i\omega t}]\,\Phi_{n\beta}(t). \tag{93.13}$$

Généralisant alors (92.13) et (92.13′) nous pourrons mettre $u_{n\beta}$ et $v_{n\beta}$ sous la forme

$$u_{n\beta} = \sum_{l,\,\alpha} A_{n\beta,\,l\alpha}\,\varphi^0_{l\alpha}, \tag{93.14}$$

$$v_{n\beta} = \sum_{l,\,\alpha} B_{n\beta,\,l\alpha}\,\varphi^0_{l\alpha}. \tag{93.14′}$$

Portons la fonction (93.13) dans l'équation de Schrödinger (92.7); en tenant compte de ce que

$$i\,\frac{\partial \Phi_{n\beta}(t)}{\partial t} = (\omega_{n\beta} + \Delta\omega_{n\beta}\cdot\cos\omega t)\,\Phi_{n\beta}(t),$$

et que les éléments de matrice de l'énergie de perturbation W sont diagonaux par rapport au second indice β figurant dans (93.9), on pourra constituer deux groupements de termes en $e^{\pm i\omega t}$.

Les calculs ultérieurs sont les mêmes que dans le cas de la diffusion de champs faibles, à la différence près que les indices n et l doivent être remplacés par des couples d'indices (n, β); (l, α), caractérisant l'éclatement des niveaux dégénérés initiaux de l'atome. Une fois que ces calculs sont effectués on constate que la fonction (93.13) satisfait à l'équation de Schrödinger (92.7) aux termes du même ordre de grandeur que $Wu_{n\beta}$, $Wv_{n\beta}$ près; les coefficients $A_{n\beta}$ et $B_{n\beta}$ sont toujours définis par les formules (92.16) et (92.16′) où le moment dipolaire $\mathbf{D}_{kn}$ est remplacé par

$$\mathbf{D}_{k\beta,\,n\beta'} = -e\int \varphi^0_{k\beta}\,\mathbf{r}\,\varphi^0_{n\beta'}\,dv. \tag{93.15}$$

Les fréquences ω_{nk} sont elles aussi remplacées par

$$\omega_{n\beta',\,k\beta} = \frac{E_{n\beta'} - E_{k\beta}}{\hbar}.$$

Nous voyons ainsi que toute la différence vis-à-vis des formules du § 92 réside dans l'apparition dans (93.13) du facteur $\Phi_{n\beta}(t)$ ainsi que dans le remplacement de l'indice simple n par l'indice double n, β. Il serait donc commode d'utiliser dans nos calculs ultérieurs les formules du § 92, en sous-entendant que l'indice n représente l'indice double (n, β). On peut alors exprimer le moment électrique de la transition $(m, \beta) \rightleftarrows (n, \beta')$ directement sous la forme (93.1) en y remplaçant les fonctions $\psi^*_m(\mathbf{r}, t)$ et $\psi_n(\mathbf{r}, t)$ par les fonctions $\psi^*_{m\beta}(\mathbf{r}, t)$ et $\psi_{n\beta'}(\mathbf{r}, t)$ définies par (93.13). Au lieu de (93.2) on obtient alors:

$$\mathbf{p}_{mn}(t) = [\mathbf{D}_{mn}e^{i\omega_{mn}t} + \mathbf{D}^+_{mn}\,e^{i(\omega_{mn}+\omega)t} + \mathbf{D}^-_{mn}\,e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}]\,\Phi_{mn}(t), \tag{93.16}$$

où

$$\left.\begin{aligned}\Phi_{mn}(t) = \Phi^*_m(t)\,\Phi_n(t) = \exp\left(i\Delta\omega_{mn}\int_0^t \cos\omega\tau\,d\tau\right) &= \\ = \exp\left(i\,\frac{\Delta\omega_{mn}}{\omega}\sin\omega t\right)&,\\ \Delta\omega_{mn} = \Delta\omega_m - \Delta\omega_n \equiv \Delta\omega_{m\beta} - \Delta\omega_{n\beta}.&\end{aligned}\right\} \tag{93.17}$$

Les symboles $\mathbf{D}_{mn}$, $\mathbf{D}^{+}_{mn}$, $\mathbf{D}^{-}_{mn}$ conservent la même signification que dans (93.3) et (93.3′). Ainsi la seule différence par rapport aux résultats de nos calculs antérieurs réside dans l'apparition du facteur $\Phi_{mn}(t)$ qui exprime l'éclatement et le mouvement des niveaux de l'atome en présence du champ alternatif $\mathscr{E} = \mathscr{E}_0 \cos \omega t$.

Calculons maintenant le spectre de la lumière diffusée. Il suffit pour cela de développer en série de Fourier le facteur $\Phi_{mn}(t)$ (93.17):

$$\Phi_{mn}(t) = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \widetilde{\Phi}_{mn}(p)\, e^{ip\omega t}. \tag{93.18}$$

En posant dans (93.18) $\omega t = \frac{\pi}{2} - \varphi$ et en utilisant la formule bien connue des fonctions de Bessel d'ordre p:

$$J_p(z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} e^{iz\cos\varphi - ip\varphi}\, d\varphi,$$

il devient facile de s'assurer que

$$\widetilde{\Phi}_{mn}(p) = (-1)^p J_p\left(\frac{\Delta\omega_{mn}}{\omega}\right).$$

En procédant ainsi on arrive au résultat suivant

$$\Phi_{mn}(t) = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} (-1)^p J_p\left(\frac{\Delta\omega_{mn}}{\omega}\right) e^{ip\omega t}. \tag{93.19}$$

En reprenant la formule (93.16) on voit aussitôt que le spectre de la lumière diffusée, qui est déterminé par le spectre du moment électrique $\mathbf{p}_{mn}(t)$, est constitué par des raies dont les fréquences sont:

$$\nu = \omega_{mn} \pm \omega + p\omega,$$

le nombre p assumant n'importe quelles valeurs entières, la fréquence fondamentale ω_{mn} possède une infinité de satellites équidistants. Les intensités relatives de ces satellites sont déterminées par les amplitudes de la série (93.19) et s'expriment par la formule

$$I_p = \left[J_p\left(\frac{\Delta\omega_{mn}}{\omega}\right)\right]^2. \tag{93.20}$$

Remarquons que lorsque $z \ll 1$, $J_p(z) \sim \frac{z^p}{2p}$. Aussi pour $\omega \to \infty$, tous les satellites dont l'existence dépend du mouvement des niveaux d'énergie disparaissent, et nous retombons sur le cas de la dispersion normale de la lumière (§ 92). Lorsque $\omega = 0$ nous retombons sur le schéma de l'éclatement statique des niveaux de l'atome. Pour les valeurs intermédiaires

de ω on observe un grand nombre de satellites, dont l'intensité décroît à mesure que leur numéro d'ordre p augmente.

La fig. 73 représente la répartition de l'intensité selon la formule (93.20) pour des valeurs de ω: grandes ($z = \Delta\omega/\omega = 10^3$), moyennes ($z \sim 1$) et petites ($z = 0,1$).

Dans le cas considéré dans ces calculs le spectre de la lumière diffusée dépend de l'intensité de l'onde incidente. En effet l'intensité de l'onde incidente $s_0 = \frac{\mathcal{E}_0^2 c}{4\pi}$, c étant la vitesse de la lumière, tandis que l'éclatement $\Delta\omega_{mn}$ est proportionnel à $\mathcal{E}_0$, donc à $\sqrt{s_0}$.

D'autre part comme la dépendance avec $\Delta\omega_{mn}$ du spectre des oscillations du moment électrique induit (93.16) n'est pas linéaire, tous les effets en cause sont non linéaires par rapport à l'intensité de la lumière incidente.

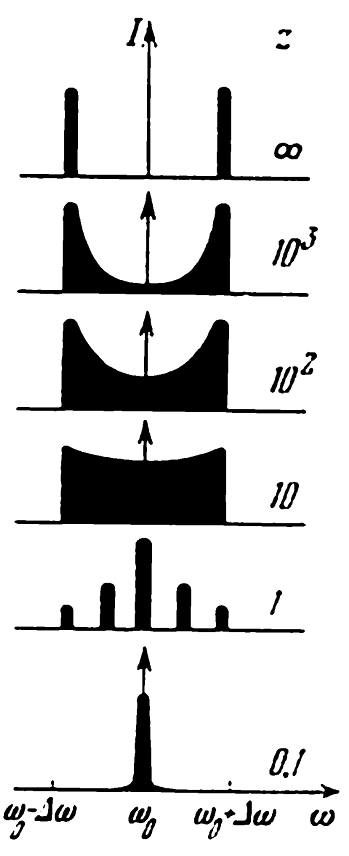


Fig. 73. Répartition des intensités dans le spectre de diffusion d'un atome soumis à l'action d'un champ électrique alternatif de grande intensité.

§ 94. Cas où la phase du champ électromagnétique de l'onde varie à l'intérieur de l'atome. Emission quadrupolaire

Dans ce qui précède nous avons admis que la longueur d'onde λ de la lumière incidente était plus grande que les dimensions a du système considéré.

Il est facile de remanier toute la théorie de l'interaction d'un atome avec la lumière pour se débarrasser de la condition $\lambda \gg a$. Pour cela on partira du hamiltonien (27.9) décrivant le comportement de l'électron dans un champ électromagnétique arbitraire (nous pouvons négliger la faible interaction du spin de l'électron avec le champ de l'onde lumineuse).

Dans le cas d'une onde lumineuse on peut toujours choisir un potentiel-vecteur tel que div $\mathbf{A} = 0$ et que le potentiel scalaire $V = 0$. Le champ de l'onde lumineuse sera alors défini par la formule

$$\mathcal{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathcal{H} = \operatorname{rot} \mathbf{A}. \tag{94.1}$$

En outre on peut négliger dans (27.9) la quantité $\mathbf{A}^2$ (quantité du second ordre de petitesse), ce qui permet d'écrire le hamiltonien (27.9) sous la forme

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + U + \frac{e}{\mu c}\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}} = \hat{H}^0 + \frac{e}{\mu c}\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}}. \tag{94.2}$$

La perturbation s'exprime en première approximation par

$$W(\mathbf{r}, t) = \frac{e}{\mu c} \mathbf{A} \hat{\mathbf{p}} = -\frac{i\hbar e}{\mu c} \mathbf{A} \nabla. \tag{94.3}$$

Présentons le potentiel-vecteur sous la forme d'une intégrale de Fourier

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \int \mathbf{A}_0(\omega) e^{-i(\omega t - \mathbf{kr})} d\omega, \tag{94.3'}$$

où $\mathbf{k}$ est le vecteur d'onde [1]). La composante de Fourier de l'élément de matrice de la perturbation correspondant à la fréquence ω_{mn} sera alors égale à:

$$W_{mn}(\omega_{mn}) = -\frac{i\hbar e}{\mu c} \mathbf{A}_0(\omega_{mn}) \int \psi_m^* e^{i\mathbf{kr}} \Delta \psi_n \, dv. \tag{94.4}$$

D'après (94.1) on a

$$\mathbf{A}_0(\omega_{mn}) = +\frac{ic}{\omega_{mn}} \mathcal{E}_0(\omega_{mn}) \mathbf{1},$$

où $\mathcal{E}_0(\omega_{mn}) \cdot \mathbf{1}$ est la composante de Fourier du champ électrique. De ce fait

$$|W_{mn}(\omega_{mn})|^2 = |\mathcal{E}_0(\omega_{mn})|^2 \frac{\hbar^2 e^2}{\mu^2 \omega_{mn}^2} \left| \mathbf{1} \int \psi_m^* e^{i\mathbf{kr}} \nabla \psi_n \, dv \right|^2. \tag{94.5}$$

En portant cette expression dans la formule de la probabilité de transition (87.6) et remplaçant $|\mathcal{E}_0(\omega_{mn})|^2$ par la densité de rayonnement, ainsi que nous l'avons fait au § 89, nous obtenons la probabilité de transition par seconde:

$$p_{mn} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} |\mathbf{1} \cdot \mathbf{D}_{mn}(\mathbf{k})|^2 \rho(\omega_{mn}), \tag{94.6}$$

avec

$$\mathbf{D}_{mn}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar e}{\mu \omega_{mn}} \int \psi_m^* e^{i\mathbf{kr}} \nabla \psi_n \, dv. \tag{94.7}$$

La formule (94.6) est parfaitement analogue à (87.16) et permet de calculer les coefficients d'Einstein $b_{n\alpha}^{m}$, $b_{m\alpha}^{n}$, $a_{m\alpha}^{n}$ pour le cas de courtes longueurs d'onde.

La formule (87.16) diffère de (94.6) en ce que $\mathbf{D}_{mn}$ y représente un moment électrique qui, étant indépendant de la nature du rayonnement incident, est entièrement déterminé par les propriétés du système atomique, tandis que le vecteur $\mathbf{D}_{mn}(\mathbf{k})$ figurant dans (94.6) dépend du vecteur $\mathbf{k}$ d'onde du rayonnement incident. De ce fait les coefficients d'Einstein sont différents de ceux que l'on obtient dans le cas d'une émission dipo-

[1]) Nous supposons que les directions et les polarisations des ondes particulières de (94.3') sont les mêmes.

laire (il est évident que leurs propriétés générales définies au § 5 restent invariables). Mais la répartition angulaire, la polarisation et la dépendance avec la fréquence du rayonnement deviennent autres.

La conclusion à laquelle nous sommes arrivés au § 89, selon laquelle un système quantique interagit avec un rayonnement comme un système d'oscillateurs, reste valable quelle que soit la longueur d'onde. La différence entre le cas de grandes longueurs d'onde ($\lambda \gg a$) et celui d'ondes courtes ($\lambda \lesssim a$) réside en ce que dans le premier cas le système quantique peut être assimilé à un ensemble de dipôles de moments $\mathbf{D}_{mn}e^{i\omega_{mn}t}$, tandis que dans le cas des ondes courtes on ne peut plus négliger la variation de phase qui se produit à l'intérieur du système; le système quantique en interaction avec un rayonnement doit alors être assimilé à un système d'oscillateurs de fréquences ω_{mn} et dont les dimensions ne doivent pas être inférieures à la longueur d'onde. Dans ce dernier cas il est tout indiqué de parler d'un ensemble de courants et de charges électriques répartis dans l'espace et qui varient périodiquement dans le temps à des fréquences ω_{mn}. Dans le cas de grandes longueurs d'onde on peut négliger la variation de phase sur l'étendue d'un atome, ce qui permet de développer $e^{i\mathbf{kr}}$ figurant dans (94.7) en une série suivant les puissances de $\mathbf{kr}$: $e^{i\mathbf{kr}} = 1 + i(\mathbf{kr}) + \ldots$ Comme les fonctions ψ_m^0, ψ_n^0 ne sont sensiblement différentes de zéro que dans les limites de l'atome, c'est un développement en série suivant les puissances de $ka = \frac{2\pi a}{\lambda}$, donc suivant les puissances du rapport des dimensions a de l'atome à la longueur d'onde λ. L'expression (94.7) s'écrit alors

$$\mathbf{D}_{mn}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar e}{\mu\omega_{mn}} \int \psi_m^{0*} \nabla \psi_n^0 \, dv + \frac{i\hbar e}{\mu\omega_{mn}} \int \psi_m^{0*} (\mathbf{kr}) \nabla \psi_n^0 \, dv + \ldots =$$
$$= \mathbf{D}_{mn}^{(1)} + \mathbf{D}_{mn}^{(2)} + \ldots \qquad (94.8)$$

Le premier terme $\mathbf{D}_{mn}^{(1)}$ représente

$$\mathbf{D}_{mn}^{(1)} = \frac{\hbar e}{\mu\omega_{mn}} \int \psi_{mn}^{0*} \nabla \psi_n^0 \, dv = -\frac{e}{i\mu\omega_{mn}} \mathbf{P}_{mn}, \qquad (94.9)$$

où $\mathbf{P}_{mn}$ est l'élément de matrice de l'opérateur de l'impulsion. Selon les équations de mouvement quantiques, on a

$$\mathbf{P}_{mn} = i\mu\omega_{mn}\mathbf{r}_{mn}, \qquad (94.10)$$

où $\mathbf{r}_{mn}$ est l'élément de matrice du rayon vecteur. Il s'ensuit que

$$\mathbf{D}_{mn}^{(1)} = \mathbf{D}_{mn}. \qquad (94.11)$$

Cela signifie que pour les grandes longueurs d'onde nous pouvons obtenir en première approximation la formule (87.16) du rayonnement dipolaire en partant de (94.6). Si $\mathbf{D}_{mn} \neq 0$, nous pouvons négliger le terme suivant $\mathbf{D}_{mn}^{(2)}$. Mais dans tous les cas où les règles de sélection imposent que $\mathbf{D}_{mn} = 0$, le deuxième terme de (94.8) peut ne pas être nul; lorsque $\mathbf{D}_{mn} = 0$, l'exis-

tence d'un rayonnement est déterminée par le terme $\mathbf{D}_{mn}^{(2)}$. Nous allons démontrer que le rayonnement qui est déterminé par ce terme supplémentaire est constitué par un rayonnement électrique quadrupolaire et un rayonnement magnétique dipolaire.

D'après (94.8) $\mathbf{D}_{mn}^{(2)}$ peut s'exprimer par

$$\mathbf{D}_{mn}^{(2)} = -\frac{e}{\omega_{mn}}\left\{(\mathbf{kr})\frac{\hat{\mathbf{P}}}{\mu}\right\}_{mn}, \tag{94.12}$$

c'est-à-dire par l'élément de matrice de l'opérateur [1])

$$(\mathbf{kr})\frac{\hat{\mathbf{P}}}{\mu} = (\mathbf{kr})\frac{d\mathbf{r}}{dt}.$$

Cet opérateur peut être écrit identiquement de la manière suivante

$$(\mathbf{kr})\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d}{dt}\left\{(\mathbf{kr})\,\mathbf{r}\right\} - \frac{1}{2}\left[\mathbf{k}\left[\mathbf{r}\frac{d\mathbf{r}}{dt}\right]\right]. \tag{94.13}$$

Passant des opérateurs aux éléments de matrice et profitant de ce que

$$\left[\mathbf{r}\frac{d\mathbf{r}}{dt}\right] = \frac{1}{\mu}[\mathbf{r}\,\hat{\mathbf{P}}] = \frac{1}{\mu}\hat{\mathbf{M}},$$

où $\hat{\mathbf{M}}$ est l'opérateur moment cinétique, nous obtenons

$$\frac{1}{\mu}\{(\mathbf{kr})\,\hat{\mathbf{P}}\}_{mn} = \frac{i\omega_{mn}}{2}\{(\mathbf{kr})\,\mathbf{r}\}_{mn} - \frac{1}{2\mu}\{[\mathbf{k}\hat{\mathbf{M}}]\}_{mn}. \tag{94.14}$$

Si nous portons cette expression dans (94.12) en remarquant que $\frac{\mathbf{k}}{\omega_{mn}} = \frac{\mathbf{n}}{c}$, $\mathbf{n}$ étant le vecteur unité le long de la direction de propagation du rayonnement (on ne doit pas perdre de vue que $k/\omega = 1/c$, $\omega = \omega_{mn}$) et en tenant compte de l'égalité $-\frac{e}{2\mu c}\mathbf{M} = \mathfrak{M}$ ($\mathfrak{M}$ est le moment magnétique de l'atome) nous arrivons au résultat suivant

$$\mathbf{D}_{mn}^{(2)} = -i\frac{e}{2}\{(\mathbf{kr})\,\mathbf{r}\}_{mn} - [\mathbf{n}\,\mathfrak{M}]_{mn}. \tag{94.15}$$

Le premier terme du second membre peut être présenté comme le produit du vecteur $-i\mathbf{k}$ par l'élément de matrice du tenseur de second ordre:

$$Q = \begin{vmatrix} \frac{e}{2}x^2 & \frac{e}{2}xy & \frac{e}{2}xz \\ \frac{e}{2}yx & \frac{e}{2}y^2 & \frac{e}{2}yz \\ \frac{e}{2}zx & \frac{e}{2}zy & \frac{e}{2}z^2 \end{vmatrix}. \tag{94.16}$$

[1]) Afin d'éviter toute confusion quant à la signification des différentes formes de parenthèses nous désignons ici par (**ab**) un produit scalaire, par [**ab**] un produit vectoriel, par $\{L\}_{mn}$ ou L_{mn} un élément de matrice de l'opérateur $\hat{L}$.

Ce tenseur est appelé m o m e n t q u a n d r u p o l a i r e d e l'a t o m e. Son utilisation permet d'écrire (94.15) sous la forme

$$\mathbf{D}^{(2)}_{mn} = -i\,(\mathbf{k}Q)_{mn} - [\mathbf{n}\,\mathfrak{M}]_{mn}. \tag{94.17}$$

Le premier terme détermine le rayonnement électrique quadrupolaire et le second le rayonnement magnétique dipolaire.

En utilisant la règle de sélection pour le rayonnement dipolaire $l' = l \pm 1$ (cf. § 90) et la règle de multiplication des matrices, on arrive à formuler les règles de sélection pour le rayonnement quadrupolaire. Nous avons

$$\{x^2\}_{l'l} = \sum_{l''} \{x\}_{l'l''}\,\{x\}_{l''l}$$

et comme $l'' = l \pm 1$, $l' = l'' \pm 1$, $l' = l,\ l \pm 2$.

On obtient le même résultat pour les autres composantes du tenseur. La règle de sélection pour le rayonnement quadrupolaire s'exprime donc par $l' = l$ ou bien $l \pm 2$. En ce qui concerne le rayonnement magnétique, la matrice de l'opérateur $\hat{\mathfrak{M}}$ étant diagonale par rapport à l et le rayonnement magnétique se produisant lors de transitions donnant lieu à une variation du nombre magnétique m, la règle de sélection s'exprime par

$$l' = l, \quad m' = m \pm 1.$$

L'intensité du rayonnement quadrupolaire est beaucoup plus faible que celle du rayonnement dipolaire (s'il se manifeste). En effet $\mathbf{D}^{(2)}_{mn}$ est près de $2\pi a/\lambda$ fois plus petit que le moment dipolaire subsistant. De ce fait la probabilité de transition donnant lieu à un rayonnement quadrupolaire est plus petite que la probabilité de transition pour un rayonnement dipolaire de l'ordre de $\left(\frac{2\pi a}{\lambda}\right)^2$ fois. En conséquence lorsque le rayonnement dipolaire est exclu, la durée de vie de l'atome à l'état excité est $\left(\frac{\lambda}{2\pi a}\right)^2$ fois plus grande que celle d'une transition dipolaire permise estimée à 10^{-8} s environ (cf. § 88). Donc dans le cas d'une lumière visible avec $\lambda \sim 5 \cdot 10^3$ Å et $a \sim 1$ Å, la durée de vie τ à l'état excité, à partir duquel une transition à un état inférieur n'est possible qu'avec émission d'un rayonnement quadrupolaire, doit être égale à 10^{-2} s environ. Ces états de l'atome sont dits m é t a s t a b l e s.

Comme le moment magnétique d'un atome est notablement plus petit que son moment électrique, le rayonnement magnétique correspond lui aussi à une très faible probabilité de transition, donc à des niveaux métastables.

Il s'ensuit que les rayonnements quadrupolaire et magnétique des atomes ne sont notables que si le rayonnement dipolaire est interdit par les règles de sélection.

Dans le cas de noyaux atomiques émettant des rayons γ l'émission dipolaire est généralement interdite. L'émission de rayons γ est donc bien souvent déterminée par le moment quadrupolaire ou le moment magnétique du noyau [1]).

§ 95. Effet photoélectrique

Ce paragraphe est consacré à la théorie de l'effet photoélectrique des atomes. Le problème qui se pose consiste à calculer la probabilité d'ionisation d'un atome par une onde lumineuse et à déterminer la répartition angulaire des électrons éjectés. Il s'agit donc du passage d'un électron occupant dans l'atome un niveau normal (niveau inférieur du spectre discret) sur des niveaux d'un spectre continu.

Désignons par E_0 ($E_0 < 0$) l'énergie du niveau normal et par $\psi_0(\mathbf{r})$ la fonction d'onde correspondante. Quant aux fonctions d'onde du spectre continu correspondant à l'énergie E, compte tenu de la forte dégénérescence, elles peuvent être fort différentes à condition qu'elles forment un système complet de fonctions orthogonales. Nous prendrons des fonctions que nous avons déjà utilisées dans la théorie des collisions élastiques, c'est-à-dire la superposition d'une onde plane d'une impulsion donnée de l'électron $\mathbf{p}(p_x, p_y, p_z)$ et d'une onde diffusée par l'atome. A grande distance de l'atome les fonctions d'onde sont de la forme (cf. § 78)

$$\psi_{p_x p_y p_z}(\mathbf{r}) = \text{const}\left[e^{i\frac{(p_x x + p_y y + p_z z)}{\hbar}} + f_{p_x p_y p_z}(\theta, \varphi)\frac{e^{-ikr}}{r}\right], \tag{95.1}$$

où k est le nombre d'onde. Ce type de fonctions est une des formes possibles des fonctions d'onde des états stationnaires d'un spectre continu. L'énergie E de l'état décrit par (95.1) est égale à

$$E = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{1}{2\mu}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \tag{95.2}$$

Nous supposons que les fonctions (95.1) sont normées à $\delta(p_x - p_x')$, $\delta(p_y - p_y')$, $\delta(p_z - p_z')$. Nous adopterons d'après (94.3) en qualité de perturbation déterminant les transitions, celle qui s'exprime par

$$\hat{W}(\mathbf{r}, t) = -\frac{i\hbar e}{\mu c}\mathbf{A}\nabla, \tag{95.3}$$

$\mathbf{A}$ étant le potentiel vecteur de l'onde lumineuse. En supposant que l'onde est monochromatique, $\mathbf{A}$ peut être de la forme

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{A}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{kr})} + \frac{1}{2}\mathbf{A}_0 e^{-i(\omega t - \mathbf{kr})}, \tag{95.4}$$

[1]) Pour une étude détaillée de cette question voir H. Bethe et P. Morrison, *Elementary Nuclear Theory*, N.Y., 1956.

où $\mathbf{k}$ est le vecteur d'onde. Puisque nous avons affaire à une onde transversale div $\mathbf{A} = 0$, c'est-à-dire

$$\mathbf{A}_0 \mathbf{k} = 0. \tag{95.5}$$

Nous pouvons calculer la probabilité dont il est question à l'aide de la formule (84.24) puisqu'elle a été établie précisément pour des transitions entre un spectre discret et un spectre continu, et déterminées par l'action d'une perturbation dépendant du temps selon une loi harmonique.

En entendant par E_n figurant dans (84.24) l'énergie E_0 de l'état normal de l'atome, par p_x, p_y, p_z (p, θ, φ) l'impulsion de l'électron expulsé par effet photoélectrique, nous devons adopter, conformément à (95.3), (95.4) et (84.12), en qualité d'élément de matrice de perturbation la quantité

$$W_{E, \theta, \varphi; 0} = W_{p_x, p_y, p_z; 0} = -\frac{i\hbar e}{2\mu c} \mathbf{A}_0 \int \psi^*_{p_x p_y p_z} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \nabla \psi_0 \, dx\, dy\, dz. \tag{95.6}$$

Dans ces conditions la probabilité de transition par seconde de l'état E_0 à l'état $E = E_0 + \hbar\omega$, avec une impulsion comprise à l'intérieur de l'angle solide $d\Omega$, sera égale à

$$P_0(E, \theta, \varphi)\, d\Omega = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{(2\mu)^{3/2}}{2} (E_0 + \hbar\omega)^{1/2} \left| W_{p_x p_y p_z; 0} \right|^2 d\Omega. \tag{95.7}$$

On ne doit retenir que les valeurs de l'impulsion p_x, p_y, p_z qui satisfont à la condition

$$E = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{1}{2\mu} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = E_0 + \hbar\omega. \tag{95.8}$$

Les transitions sur d'autres niveaux E sont exclues. En remarquant que $E_0 = -I$, I étant le travail d'ionisation, nous pouvons écrire (95.8) sous la forme

$$\frac{p^2}{2\mu} = \hbar\omega - I. \tag{95.9}$$

C'est l'*équation d'Einstein pour l'effet photoélectrique sur un atome*. Pour arriver à une expression utilisable de $P_0(E, \theta, \varphi)$ il nous reste à calculer l'élément de matrice (95.6). Il faut connaître pour cela la fonction d'onde de l'état initial ψ_0 et les fonctions $\psi_{p_x p_y p_z}$ du spectre continu. Supposons que l'électron concerné appartienne à la couche K (le potentiel d'ionisation de cette couche est alors $I = -E_0$). Cette couche électronique est disposée à faible distance du noyau atomique, aussi peut-on prendre pour ψ_0 la fonction du niveau inférieur E_0 correspondant au mouvement dans un champ coulombien (à condition de négliger l'interaction mutuelle des deux électrons de la couche K). Cette fonction est ($n = 1$, $l = m = 0$)

$$\psi_0 = \psi_{100} = \left(\frac{Z^3}{\pi a^3} \right)^{1/2} e^{-\frac{Zr}{a}}, \tag{95.10}$$

où Z est le numéro atomique de l'élément considéré et a le rayon de la première orbite de Bohr.

Cette fonction constitue une forme approximative de la fonction exacte. En ce qui concerne les fonctions du spectre continu, nous nous contenterons d'une approximation très grossière. En négligeant tout simplement la distorsion que subit à proximité de l'atome une onde plane soumise à l'action du champ de l'atome, nous prendrons au lieu d'une fonction exacte une onde plane non perturbée par le champ de l'atome:

$$\psi_{p_x p_y p_z} = \frac{e^{i\frac{(p_x x + p_y y + p_z z)}{\hbar}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \qquad (95.11)$$

(normalisée à une fonction δ par rapport à $\mathbf{p}$). Une telle approximation ne vaut rien pour un calcul précis, mais elle permet néanmoins de dégager les traits essentiels de l'effet. Cette approximation sera d'autant meilleure que l'énergie de l'électron émis sera plus grande, ce qui revient à dire qu'elle est valable pour $E \gg -E_0 = I$. En adoptant ces fonctions pour caractériser le spectre continu, l'élément de matrice (95.6) se laisse calculer sans trop de difficulté. En substituant (95.10) et (95.11) dans (95.6), il vient

$$W_{p_x p_y p_z;\,0} =$$

$$= -\frac{i\hbar e}{2\mu c}\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\left(\frac{Z^3}{\pi a^3}\right)^{1/2}\int e^{i\left(\mathbf{kr}-\frac{\mathbf{pr}}{\hbar}\right)}\mathbf{A}_0\left(\nabla e^{-\frac{Zr}{a}}\right)dx\,dy\,dz. \qquad (95.12)$$

Supposons que l'onde se propage le long de OX et que le vecteur électrique (polarisation) soit dirigé le long de OZ. OX est alors la direction du vecteur $\mathbf{k}$ et OZ celle du vecteur $\mathbf{A}_0$. $\mathbf{A}_0 = 0,\ 0,\ A_0$ et par conséquent

$$W_{p_x p_y p_z;\,0} =$$

$$= \frac{i\hbar e}{2\mu c}\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\left(\frac{Z^3}{\pi a^3}\right)^{1/2} A_0\frac{Z}{a}\int e^{i\left(\mathbf{k}-\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right)\mathbf{r}}\,\frac{z}{r}\,e^{-\frac{Zr}{a}}\,dx\,dy\,dz. \qquad (95.12')$$

La disposition mutuelle des vecteurs $\mathbf{k}$, $\mathbf{p}$, $\mathbf{A}_0$ est indiquée fig. 74. Pour procéder à l'intégration de (95.12') adoptons la direction du vecteur $\hbar\mathbf{k} - \mathbf{p}$ en qualité d'axe polaire du système de coordonnées sphériques Θ, Φ.

Dans ce système de coordonnées l'axe OZ est défini par les angles Θ', Φ', par conséquent

$$z = (\mathbf{r})_z = r\cos(OZ, \mathbf{r}).$$

Si $\mathbf{r}$ est défini par les coordonnées Θ et Φ, le cosinus de l'angle formé par OZ et $\mathbf{r}$ est égal à

$$\cos(OZ, \mathbf{r}) = \cos\Theta\cos\Theta' + \sin\Theta\sin\Theta'\cos(\Phi' - \Phi).$$

L'angle formé par $\hbar\mathbf{k}-\mathbf{p}$ et $\mathbf{r}$ est Θ. On peut donc écrire (95.12') comme suit

$$W_{p_x p_y p_z;\,0} = \frac{i\hbar e}{2\mu c}\,\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\left(\frac{Z^3}{\pi a^3}\right)^{1/2} A_0 \frac{Z}{a} J, \tag{95.12''}$$

avec

$$J = \int_0^\infty r^2\,dr \int_0^\pi\int_0^{2\pi} d\Theta\, d\Phi \sin\Theta\, e^{i\left|\mathbf{k}-\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right| r\cos\Theta - \frac{Zr}{a}} [\cos\Theta\cos\Theta' +$$

$$+ \sin\Theta\sin\Theta'\cos(\Phi'-\Phi)]. \tag{95.13}$$

L'intégrale de $\cos(\Phi-\Phi')$ prise par rapport à Φ est évidemment égale à zéro, aussi

$$J = 2\pi\cos\Theta' \int_0^\infty r^2\,dr \int_0^\pi d\Theta \sin\Theta\, e^{i\left|\mathbf{k}-\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right| r\cos\Theta - \frac{Zr}{a}} \cos\Theta. \tag{95.13'}$$

En introduisant la variable $\xi = \cos\Theta$ et en désignant $\left|\mathbf{k}-\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right| r$ par q nous aurons

$$J = 2\pi \cos\Theta' \int_0^\infty r^2\,dr \int_{-1}^{+1} \xi\, d\xi\, e^{iq\xi - \frac{Zr}{a}},$$

après intégration nous obtenons

$$J = \cos\Theta' \frac{8\pi i \left|\mathbf{k}-\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right|}{\left(\frac{Z^2}{a^2}+\left|\mathbf{k}-\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right|^2\right)^2}. \tag{95.13''}$$

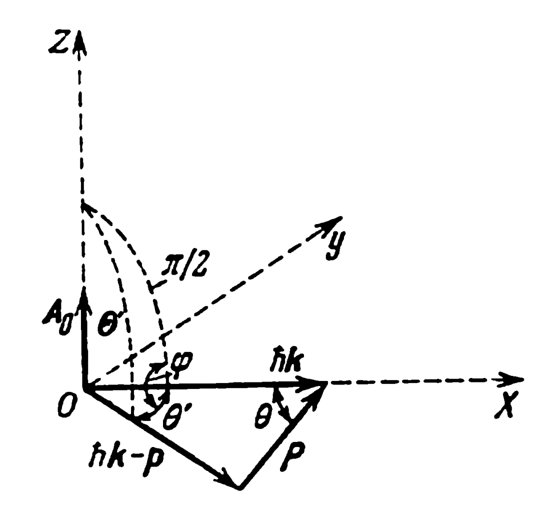


Fig. 74. Disposition des vecteurs $\mathbf{A}_0$, $\mathbf{k}$ et $\mathbf{p}$ dans l'étude de l'effet photoélectrique.

Il nous reste à exprimer $\cos\Theta'$ en fonction des angles dans le système de coordonnées dont l'axe polaire est confondu avec la direction de propagation de la lumière (axe OX, vecteur $\mathbf{k}$). Soit φ l'angle formé par le plan défini par les vecteurs $\mathbf{p}$ et $\mathbf{k}-\frac{\mathbf{p}}{\hbar}$ et le plan ZX (fig. 74). Soit θ' l'angle formé par $\hbar\mathbf{k}$ et $\hbar\mathbf{k}-\mathbf{p}$. En désignant par θ l'angle formé par OX et $\mathbf{p}$, nous tirons du triangle sphérique de côtés Θ', θ' et $\frac{\pi}{2}$

$$\cos\Theta' = \sin\theta'\cos\varphi.$$

Le triangle de côtés $\hbar\mathbf{k}$, $\mathbf{p}$, $\hbar\mathbf{k}-\mathbf{p}$ nous donne

$$\sin\theta' = \sin\theta \frac{p}{|\hbar\mathbf{k}-\mathbf{p}|}.$$

Par suite

$$J = \sin\theta\cos\varphi \frac{8\pi i p}{\hbar\left[\frac{Z^2}{a^2}+\left|\mathbf{k}-\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right|^2\right]^2}. \qquad (95.14)$$

En portant (95.14) dans (95.12″) nous obtenons

$$W_{p_x p_y p_z;0} = = \frac{-8\pi e}{2\mu c}\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\left(\frac{Z^3}{\pi a^3}\right)^{1/2} A_0 \frac{Z}{a}\frac{p}{\left[\frac{Z^2}{a^2}+\left|\mathbf{k}-\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right|^2\right]^2}\sin\theta\cos\varphi. \qquad (95.15)$$

D'autre part

$$\left|\mathbf{k}-\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right|^2 = k^2+\frac{p^2}{\hbar^2}-\frac{2kp}{\hbar}\cos\theta.$$

En supposant que $\frac{p^2}{2\mu} \gg I$ (c'est la condition de validité de notre approximation) l'application de la loi de conservation de l'énergie (95.9) nous donne

$$\frac{p^2}{2\mu c} = \frac{\hbar\omega}{c} = \hbar k.$$

En désignant par v la vitesse de l'électron $\frac{p}{\mu}$, il vient $\hbar k = \frac{v}{2c}p$ et par suite

$$\left|\mathbf{k}-\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right|^2 = \frac{p^2}{\hbar^2}\left(1-\frac{v}{c}\cos\theta+\frac{v^2}{4c^2}\right).$$

Puisque notre théorie est non relativiste, la validité de nos formules est limitée non seulement du côté de petites vitesses ($\mu v^2/2 \gg I$), mais aussi du côté des grandes. Il faut que la vitesse du photoélectron soit notablement plus petite que la vitesse de la lumière c. On peut donc négliger les termes de l'ordre de grandeur de v^2/c^2 (on ne peut pas en tenir compte dans la théorie non relativiste). On écrira donc

$$\left|\mathbf{k}-\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right|^2 = \frac{p^2}{\hbar^2}\left(1-\cos\theta\right). \qquad (95.16)$$

Remarquons que nous pouvons négliger encore le terme Z^2/a^2 devant $\left|\mathbf{k}-\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right|^2$. En effet $\left|\mathbf{k}-\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right|^2 \approx \frac{p^2}{\hbar^2}$, tandis que $a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$. Par conséquent

$$\frac{Z^2}{a^2} = \frac{Z^2\mu^2 e^4}{\hbar^4} = \frac{2\mu}{\hbar^2}\frac{Z^2\mu e^4}{2\hbar^2}.$$

Mais selon la formule de Balmer

$$\frac{Z^2\mu e^4}{2\,\hbar^2} = -E_0 = I,$$

ce qui signifie que la condition $\frac{Z^2}{a^2} \ll \frac{p^2}{\hbar^2}$ est équivalente à la condition $I \ll \frac{p^2}{2\mu}$. Donc dans le cas d'électrons rapides nous pouvons négliger dans le dénominateur de (95.15) le terme Z^2/a^2.

En portant (95.16) dans (95.15) nous arrivons à l'expression définitive de l'élément de matrice:

$$W_{p_x p_y p_z;\,0} = -\frac{4\,\pi e}{\mu c}\,\frac{1}{(2\,\pi\hbar)^{3/2}}\left(\frac{Z^3}{\pi a^3}\right)^{1/2}\frac{Z}{a}\,A_0\,\frac{\hbar^4 \sin\theta\cos\varphi}{p^3\left(1-\frac{v}{c}\cos\theta\right)^2}. \qquad (95.17)$$

En portant enfin cette expression de l'élément de matrice dans la formule (95.7) de la probabilité de transition nous obtenons [1]):

$$P_0(E,\theta,\varphi)\,d\Omega = \frac{2\,e^2(2\,\mu)^{3/2}\hbar^4}{\pi\mu^2c^2}\,A_0^2\left(\frac{Z}{a}\right)^5\frac{(\hbar\omega)^{1/2}\sin^2\theta\cos^2\varphi}{p^6\left(1-\frac{v}{c}\cos\theta\right)^4}\,d\Omega. \qquad (95.18)$$

Au lieu de A_0^2 on peut introduire le flux d'énergie lumineuse. De (95.4) on tire l'intensité de champ électrique $\mathscr{E}$:

$$\mathscr{E} = -\frac{1}{c}\,\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = \frac{\omega}{c}\,\mathbf{A}_0 \sin(\omega t - \mathbf{kr}).$$

L'intensité du champ magnétique $\mathscr{H}$ est la même que celle du champ électrique $\mathscr{E}$, mais comme le champ magnétique est perpendiculaire au champ électrique, le vecteur de Poynting **S** est égal à

$$S = \frac{c}{4\pi}\,\mathscr{E}\mathscr{H} = \frac{c}{4\pi}\,\frac{\omega^2}{c^2}\,A_0^2\sin^2(\omega t - \mathbf{kr}).$$

Sa valeur moyenne est

$$\bar{S} = \frac{\omega^2 A_0^2}{8\,\pi c}, \quad A_0^2 = \frac{8\,\pi c}{\omega^2}\,\bar{S}. \qquad (95.19)$$

Portons cette valeur de A_0^2 dans (95.18):

$$P_0(E,\theta,\varphi)\,d\Omega = \frac{16\,e^2(2\,\mu)^{3/2}\hbar^4}{\mu^2 c}\,\frac{Z^5}{a^5}\,\frac{(\hbar\omega)^{1/2}}{\omega^2 p^6}\,\frac{\sin^2\theta\cos^2\varphi}{\left(1-\frac{v}{c}\cos\theta\right)^4}\,\bar{S}\,d\Omega. \qquad (95.20)$$

[1]) En partant de (95.7) nous avons négligé l'énergie initiale de l'électron E_0 devant $\hbar\omega$.

Groupons toutes les constantes en une seule constante b, et en remarquant que $p^6 = (2\mu E)^3 = (2\mu\hbar\omega)^3$, nous obtenons finalement

$$P_0(E, \theta, \varphi)\, d\Omega = b\omega^{-9/2} \frac{\sin^2\theta \cos^2\varphi}{\left(1 - \frac{v}{c}\cos\theta\right)^4} \bar{S}\, d\Omega, \tag{95.21}$$

avec

$$b = 4\sqrt{2}\, \frac{e^2}{\hbar c}\, \hbar^{5/2} \mu^{-7/2} \left(\frac{Z}{a}\right)^5. \tag{95.22}$$

Cette formule permet de préciser les traits essentiels de l'émission photoélectrique. Premièrement, le nombre de photoélectrons est proportionnel à l'intensité S de la lumière incidente, tandis que leur vitesse ne dépend, d'après (95.9), que de la fréquence ω de la lumière; ce sont donc deux particularités de l'effet photoélectrique dont l'interprétation se heurte à des difficultés de principe en théorie classique. La formule (95.21) nous fournit également la répartition angulaire des photoélectrons. Comme l'angle θ est évalué par rapport à la direction de propagation de la lumière et l'angle φ par rapport à celle du vecteur électrique, et comme le maximum de l'effet photoélectrique se situe pour $\theta = \pm\pi/2$, $\varphi = 0$, on en conclut que la majorité des électrons émis se propagent le long de OZ, qui est la direction du vecteur électrique de l'onde lumineuse.

A mesure qu'augmente la fréquence de la lumière incidente, la vitesse des photoélectrons augmente et le facteur $\left(1 - \frac{v}{c}\cos\theta\right)^{-4}$ de (95.21) commence à jouer un rôle de plus en plus important; de ce fait le maximum de l'émission photoélectrique se déplace vers des angles θ plus petits, donc vers la direction de propagation de la lumière. Ce résultat est conforme à l'expérience. La fig. 75 représente les résultats expérimentaux; le long de l'axe des ordonnées sont portées les valeurs du cosinus de l'angle θ formé par la direction de propagation de la lumière et la direction du maximum d'émission de photoélectrons; en abscisses on porte la vitesse des photoélectrons en prenant pour unité de vitesse la vitesse de la lumière. La valeur zéro de $\cos\theta_m$ correspond à la direction du vecteur électrique de l'onde lumineuse et la valeur $\cos\theta_m = 1$ à la direction de propagation de la lumière. La fig. 75 montre une bonne concordance entre théorie (courbe en trait plein) et expérience (points figuratifs). A l'aide de la formule

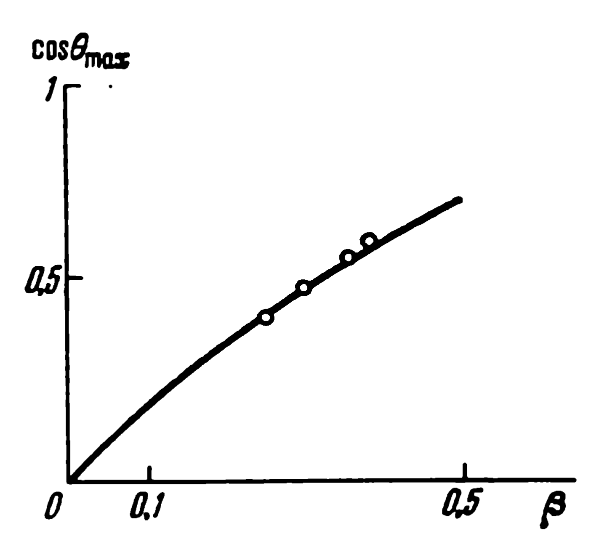


Fig. 75. Décalage en avant du maximum de l'effet photoélectrique.

θ_{max} angle formé par la direction de propagation de la lumière et la direction du maximum de l'émission photoélectrique. $\beta = v/c$.

(95.21) on peut calculer la valeur absolue de l'effet photoélectrique. D'habitude on commence par calculer le coefficient d'absorption τ de la lumière incidente. On procède alors de la façon suivante.

Considérons une couche de matière d'épaisseur Δx irradiée par un flux lumineux S. Si 1 cm³ de matière renferme n atomes, le nombre d'actes d'ionisation pouvant se produire par seconde dans le volume 1 cm² $\times \Delta x$ sera

$$1\ \mathrm{cm}^2 \cdot \Delta x \cdot n \int P_0(E,\ \theta,\ \varphi)\, d\Omega.$$

L'énergie qui sera alors absorbée sera égale au produit de la quantité ci-dessus par $\hbar\omega$ (puisque chaque acte d'ionisation s'accompagne de l'absorption d'un quantum $\hbar\omega$). D'autre part la quantité d'énergie qui pénètre dans cette couche est égale à 1 cm² $\times$ S. Par conséquent la diminution que subit le flux d'énergie S lors de la traversée d'une couche de matière d'épaisseur Δx est égale à

$$\Delta S = -\hbar\omega n \Delta x \int P_0(E,\ \theta,\ \varphi)\, d\Omega.$$

En y portant $P_0(E,\ \theta,\ \varphi)$ de (95.21) nous obtenons

$$\Delta S = -\hbar\omega n\, \Delta x\, b\omega^{-9/2}\, \bar{S} \int \frac{\sin^2\theta \cos^2\varphi}{\left(1 - \frac{v}{c}\cos\theta\right)^4}\, d\Omega.$$

En posant

$$\tau = bn\hbar\,\omega^{-7/2} \int \frac{\sin^2\theta \cos^2\varphi}{\left(1 - \frac{v}{c}\cos\theta\right)^4}\, d\Omega, \qquad (95.23)$$

on obtient

$$\Delta S = -\tau \bar{S}\, \Delta x.$$

Il en résulte que τ est le coefficient d'absorption. Le nombre d'atomes contenus dans l'unité de volume est proportionnel à la densité ρ de la matière:

$$n = 6{,}02 \cdot 10^{23}\, \frac{\rho}{A},$$

où A est le poids atomique. Portant cette valeur de n dans (95.23) et en posant

$$b' = \frac{6{,}02 \cdot 10^{23}}{A}\, b\hbar \int \frac{\sin^2\theta \cos^2\varphi}{\left(1 - \frac{v}{c}\cos\theta\right)^4}\, d\Omega,$$

on obtient le coefficient massique d'absorption

$$\frac{\tau}{\rho} = \frac{b'}{\omega^{7/2}}. \tag{95.24}$$

Cette dépendance avec la fréquence est corroborée par les données expérimentales sur l'absorption des rayons X. On doit cependant noter que la formule (95.24) a été établie pour l'absorption par la couche électronique *K*. En réalité l'absorption s'effectue simultanément par plusieurs couches électroniques. Nous n'examinerons pas ici les complications qui en résulte et nous renvoyons le lecteur aux ouvrages spécialisés [1]).

---

[1]) M. Stobbe, *Annalen der Physik*, 7, 661 (1930); A. Sommerfeld, C. Shur, *Annalen der Physik*, 4, 409 (1930).

CHAPITRE XVI

PASSAGE DES MICROPARTICULES À TRAVERS LES BARRIÈRES DE POTENTIEL

§ 96. Position du problème et étude des cas les plus simples

S'il existe deux régions de l'espace dans lesquelles l'énergie d'une particule est plus petite que sur la surface de séparation de ces régions, on dit que celles-ci sont séparées par une *barrière de potentiel*.

La fig. 76 donne un exemple particulièrement simple d'une barrière de potentiel unidimensionnelle. En ordonnées on a porté l'énergie potentille $U(x)$ et en abscisses la coordonnée x de la particule. Au point x_0 l'énergie potentielle présente un maximum U_m. Tout l'espace $-\infty < x < +\infty$ est divisé en ce point en deux régions: $x < x_0$ et $x > x_0$ où $U < U_m$. La signification du terme « barrière de potentiel » apparaît clairement en considérant le mouvement de la particule dans le champ $U(x)$, conformément aux lois de la mécanique classique. L'énergie totale E de la particule est égale à

$$E = \frac{p^2}{2\mu} + U(x), \tag{96.1}$$

où p est l'impulsion de la particule, μ sa masse. On en tire l'impulsion de la particule

$$p(x) = \pm \sqrt{2\mu\,[E - U(x)]}. \tag{96.2}$$

Les signes + et — sont choisis suivant le sens du déplacement de la particule. Si l'énergie E de la particule est plus grande que la « hauteur » U_m de la barrière, la particule la franchit sans aucune difficulté de gauche à droite si l'impulsion initiale $p > 0$, ou de droite à gauche si l'impulsion initiale $p < 0$.

Supposons que la particule se déplace de gauche à droite avec une énergie totale E plus petite que U_m. En un point x_1 son énergie potentielle $U(x_1)$ devient égale à E, et comme $p(x_1) = 0$, la particule doit s'arrêter; comme toute son énergie s'est transformée en énergie potentielle, la particule amorcera un mouvement en sens contraire, ce qui signifie que le point x_1 est le point de retour. Par conséquent si $E < U_m$, la particule venant de gauche ne pourra pas traverser la région du maximum de potentiel ($x = x_0$) et ne pourra donc pénétrer dans la région $x > x_0$. De même si la particule se déplace de droite à gauche avec $E < U_m$ elle ne pourra

pas dépasser le second point de retour x_2, où $U(x_2) = E$ (fig. 76). On en conclut que la barrière de potentiel est une barrière « non transparente » pour toutes les particules dont l'énergie E est inférieure à U_m (elle est par contre « transparente » pour toutes les particules ayant une énergie $E > U_m$). C'est ce qui explique l'expression « barrière de potentiel ».

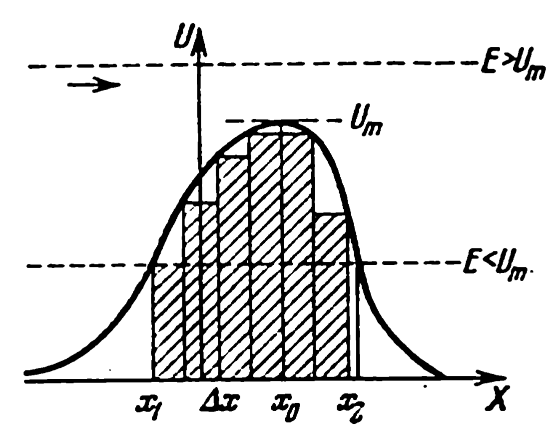


Fig. 76. Barrière de potentiel unidimensionnelle.

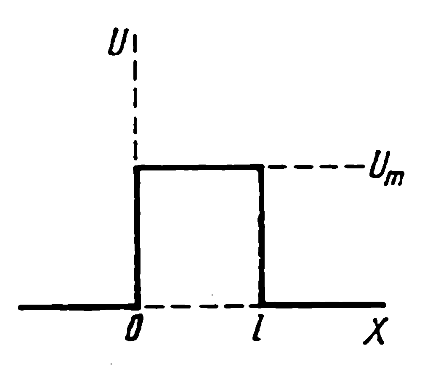


Fig. 77. Barrière de potentiel la plus simple qui soit.

L'évolution des phénomènes qui se manifestent à proximité d'une barrière de potentiel est cependant toute différente lorsqu'il s'agit du mouvement de microparticules dans des champs d'étendue microscopique, donc de mouvements dont l'étude ne peut ignorer les effets quantiques. Nous verrons ci-dessous que dans ces conditions, contrairement aux conclusions de la mécanique classique, les particules dont l'énergie E est plus grande que la hauteur U_m de la barrière sont partiellement réfléchies par celle-ci, tandis qu'une fraction des particules dont l'énergie est inférieure à U_m peuvent traverser la barrière de potentiel.

Pour s'en rendre compte considérons une barrière de potentiel aussi simple que celle représentée fig. 77. On suppose que l'énergie potentielle $U(x)$ de la particule est nulle partout sauf dans la région $0 \leqslant x \leqslant l$, où elle présente une valeur constante U_m. Une telle barrière constitue un cas idéal irréalisable dans la pratique, mais qui permet de dégager les aspects du problème qui nous importent. Nous pouvons supposer que cette barrière de forme rectangulaire s'obtient par une déformation continue de la barrière étalée de la fig. 76.

Cherchons les états stationnaires d'une particule en mouvement dans le champ de cette barrière de potentiel. En désignant par $U(x)$ l'énergie potentielle l'équation de Schrödinger s'écrit

$$-\frac{\hbar^2 d^2\psi}{2\mu\, dx^2} + U(x)\,\psi = E\psi. \qquad (96.3)$$

Dans ce qui suit nous indiquerons les différentiations de ψ par rapport à x par ψ' et ψ''; en adoptant les notations utilisées en optique

$$k_0^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2}, \quad \frac{2\mu}{\hbar^2}[E - U(x)] = k_0^2 n^2(x), \qquad (96.4)$$

où $n(x)$ est l'indice de réfraction (cf. § 36), nous écrirons l'équation (96.3) sous la forme suivante

$$\psi'' + k_0^2 n^2(x)\psi = 0. \tag{96.5}$$

L'équation (96.5) donne trois équations pour les trois régions de l'espace:

$$\psi'' + k_0^2 \psi = 0, \qquad x < 0, \qquad U(x) = 0, \tag{96.5'}$$

$$\psi'' + k_0^2 n_m^2(x)\psi = 0, \qquad 0 \leqslant x \leqslant l, \qquad U(x) = U_m, \tag{96.5''}$$

$$\psi'' + k_0^2 \psi = 0, \qquad x > l, \qquad U(x) = 0. \tag{96.5'''}$$

On peut écrire aussitôt les solutions de ces équations

$$\psi(x) = \psi_{\text{I}}(x) = Ae^{ik_0 x} + Be^{-ik_0 x}, \tag{96.6}$$

$$\psi(x) = \psi_{\text{II}}(x) = \alpha e^{ik_0 n_m x} + \beta e^{-ik_0 n_m x}, \tag{96.6'}$$

$$\psi(x) = \psi_{\text{III}}(x) = a e^{ik_0 x} + be^{-ik_0 x}, \tag{96.6''}$$

où A, B, α, β, a et b sont des constantes arbitraires. Ce ne sont cependant que des solutions générales des trois équations indépendantes (95.5') (95.5'') (95.5'''), et elles ne peuvent normalement définir une seule fonction d'onde suffisante pour décrire le comportement d'une particule en mouvement dans le champ de force $U(x)$. Pour que ces trois solutions déterminent effectivement une seule fonction d'onde $\psi(x)$ il faut satisfaire à des conditions aux limites que nous allons préciser.

Nous supposerons pour cela que $U(x)$ et donc $n(x)$ sont des fonctions monotones de x. En intégrant (96.5) à proximité de $x = 0$, on obtient

$$\int_{-\Delta}^{+\Delta} \psi''\, dx + k_0^2 \int_{-\Delta}^{+\Delta} n^2(x)\,\psi\, dx = 0,$$

d'où

$$\psi'(+\Delta) - \psi'(-\Delta) = -k_0^2 \int_{-\Delta}^{+\Delta} n^2(x)\psi(x)\, dx. \tag{96.7}$$

Passant à la limite $\Delta \to 0$, nous obtenons la première condition aux limites [1])

$$\psi'(+0) = \psi'(-0). \tag{96.7'}$$

La seconde condition aux limites résulte de la continuité des fonctions d'onde

$$\psi(+0) = \psi(-0). \tag{96.7''}$$

Comme le point $x = 0$ que nous avons choisi ne présente aucune particularité, les conditions (96.7') et (96.7'') doivent être satisfaites en tout point, notamment au point $x = l$.

Pour qu'on puisse considérer la solution (96.6) des trois équations (96.5) comme une solution limite de l'une de ces équations chaque

[1]) Cf. annexe VIII.

fois que l'on passe d'une variation monotone de $U(x)$ à sa variation par saut, il faut qu'aux points $x = 0$ et $x = l$ ces solutions satisfassent aux conditions aux limites (96.7') et (96.7''):

$$\left.\begin{aligned} \psi_{\mathrm{I}}(0) &= \psi_{\mathrm{II}}(0), \quad \psi'_{\mathrm{I}}(0) = \psi'_{\mathrm{II}}(0), \\ \psi_{\mathrm{II}}(l) &= \psi_{\mathrm{III}}(l), \quad \psi'_{\mathrm{II}}(l) = \psi'_{\mathrm{III}}(l). \end{aligned}\right\} \tag{96.8}$$

En y substituant les expressions (96.6) des fonctions, on obtient

$$\left.\begin{aligned} A + B &= \alpha + \beta, \\ ik_0 (A - B) &= ik_0 n_m (\alpha - \beta), \\ \alpha e^{ik_0 n_m l} + \beta e^{-ik_0 n_m l} &= a e^{ik_0 l} + b e^{-ik_0 l} \\ ik_0 n_m (\alpha e^{ik_0 n_m l} - \beta e^{-ik_0 n_m l}) &= ik_0 (a e^{ik_0 l} - b e^{-ik_0 l}). \end{aligned}\right\} \tag{96.9}$$

Nous avons ainsi quatre équations pour 6 inconnues. Le choix arbitraire des constantes tient à ce que l'on peut avoir des ondes qui arrivent sur la barrière en venant aussi bien de droite que de gauche.

Si nous prenons par exemple, A, $B \neq 0$ et $b = 0$, $Ae^{ik_0 x}$ peut être considéré comme une onde incidente, $Be^{-ik_0 x}$ comme une onde réfléchie et $ae^{ik_0 x}$ comme une onde passante. Si nous avions posé $b \neq 0$, cela aurait signifié qu'il existe encore une onde incidente de l'autre côté de la barrière. En mécanique classique ces différentes possibilités correspondent aux cas de particules arrivant sur la barrière en venant de gauche ou de droite.

Pour être concret nous considérons le cas où les particules tombent sur la barrière en venant de gauche. On doit poser alors $b = 0$. En outre, nous pouvons, sans aucune restriction, prendre pour unité l'amplitude de l'onde incidente: $A = 1$. Les équations (96.9) s'écrivent alors

$$\left.\begin{aligned} 1 + B &= \alpha + \beta, \\ 1 - B &= n_m (\alpha - \beta), \\ \alpha e^{ik_0 n_m l} + \beta e^{-ik_0 n_m l} &= a e^{ik_0 l}, \\ n_m (\alpha e^{ik_0 n_m l} - \beta e^{-ik_0 n_m l}) &= a e^{ik_0 l}. \end{aligned}\right\} \tag{96.10}$$

Ces équations algébriques nous donnent

$$\alpha = \frac{2 e^{-ik_0 n_m l} (1 + n_m)}{e^{-ik_0 n_m l} (1 + n_m)^2 - e^{ik_0 n_m l} (1 - n_m)^2}, \tag{96.11}$$

$$\beta = \frac{2 e^{ik_0 n_m l} (n_m - 1)}{e^{-ik_0 n_m l} (1 + n_m)^2 - e^{ik_0 n_m l} (1 - n_m)^2}, \tag{96.12}$$

$$B = \frac{(e^{-ik_0 n_m l} - e^{ik_0 n_m l}) (1 - n_m)^2}{e^{-ik_0 n_m l} (1 + n_m)^2 - e^{ik_0 n_m l} (1 - n_m)^2}, \tag{96.13}$$

$$a e^{ik_0 l} = \frac{4 n_m}{e^{-ik_0 n_m l} (1 + n_m)^2 - e^{ik_0 n_m l} (1 - n_m)^2}. \tag{96.14}$$

Si l'énergie E de la particule est plus grande que la hauteur U_m de la barrière, l'indice de réfraction n_m est une quantité réelle. L'intensité de l'onde réfléchie $|B|^2$ est alors égale à

$$|B|^2 = \frac{4(1-n_m^2)^2 \sin^2(k_0 n_m l)}{(1+n_m)^4 + (1-n_m)^4 - 2(1-n_m^2)^2 \cos(2k_0 n_m l)}, \quad (96.15)$$

et l'intensité de l'onde passante est égale à:

$$|a|^2 = \frac{16 n_m^2}{(1+n_m)^4 + (1-n_m)^4 - 2(1-n_m^2)^2 \cos(2k_0 n_m l)}. \quad (96.15')$$

En utilisant la formule de la densité de courant nous pouvons calculer le flux de particules dans l'onde incidente (J_0), dans l'onde réfléchie (J_r) et dans l'onde passante (J_d). D'après (29.6) nous avons

$$J_0 = \frac{\hbar k_0}{\mu} |A|^2 = \frac{\hbar k_0}{\mu}, \quad J_r = -\frac{\hbar k_0}{\mu} |B|^2, \quad J_d = \frac{\hbar k_0}{\mu} |a|^2. \quad (96.16)$$

Le rapport du flux de particules réfléchies au flux de particules incidentes

$$\frac{|J_r|}{J_0} = \frac{|B|^2}{|A|^2} = |B|^2 = R \quad (96.17)$$

est appelé **coefficient de réflexion**. Le rapport du flux de particules passantes au flux de particules incidentes

$$\frac{J_d}{J_0} = \frac{|a|^2}{|A|^2} = |a|^2 = D \quad (96.18)$$

est appelé **coefficient de transparence de la barrière** de potentiel.

Il s'ensuit de la loi de conservation du nombre de particules (équation de continuité pour le courant) que

$$R + D = 1 \quad (96.19)$$

(les expressions de R et de D données ci-dessus permettent de se rendre compte de ce résultat).

Selon la mécanique classique, si $E > U_m$, on doit avoir $R = 0$, $D = 1$: la barrière est parfaitement transparente. Mais (96.15) montre que $|B|^2 \neq 0$, de sorte qu'en mécanique quantique on a $R > 0$, $D < 1$. *Les particules sont en partie réfléchies de la même façon que le sont les ondes lumineuses à l'interface de deux milieux.*

Si l'énergie E de la particule est inférieure à la hauteur U_m de la barrière, la mécanique classique impose une réflexion totale $D = 0$, $R = 1$, ce qui signifie qu'aucune particule ne peut pénétrer à l'intérieur de la barrière. En optique ce cas correspond à une réflexion totale interne. Conformément à l'optique géométrique les rayons lumineux ne peuvent pénétrer dans le second milieu.

Une étude plus détaillée basée sur l'optique ondulatoire montre qu'en réalité, même dans le cas d'une réflexion totale, le champ de l'onde lumineuse pénètre dans le milieu qui détermine la réflexion, et si le milieu est constitué par une plaquette de très faible épaisseur, une partie de la lumière incidente passera au travers. Pour le cas $E < U_m$ (réflexion) la mécanique quantique aboutit à une conclusion analogue à celle de l'optique ondulatoire (cf. § 36). En effet lorsque $E < U_m$ l'indice de réfraction n_m est une quantité purement imaginaire (cf. (96.4)). On posera donc

$$n_m = i\,|\,n_m\,| = i\sqrt{\frac{U_m - E}{E}}\,. \tag{96.20}$$

En portant (96.20) dans (96.14) nous pouvons calculer $|\,a\,|^2$. En supposant que $e^{k_0 |n_m| l} \gg 1$ on a

$$D = |\,a\,|^2 = \frac{16\,|\,n_m\,|^2}{(1 + |\,n_m\,|^2)^2}\,e^{-2k_0 |n_m| l}. \tag{96.21}$$

En désignant le terme fractionnaire par D_0 (il n'est pas très différent de 1) et en utilisant la valeur de k_0, il vient

$$D = D_0 e^{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2\mu(U_m - E)}\,l}. \tag{96.22}$$

Ceci montre que lorsque $E < U_m$, contrairement aux conclusions de la mécanique classique, les *particules traversent bien la barrière de potentiel.*

Le phénomène du passage de particules au travers de la barrière de potentiel a reçu le nom d'e f f e t t u n n e l[1]).

L'effet tunnel ne sera notable que lorsque D n'est pas trop petit, c'est-à-dire lorsque

$$\frac{2}{\hbar}\sqrt{2\mu\,(U_m - E)}\,l \approx 1. \tag{96.23}$$

Il est facile de voir que l'effet tunnel n'est susceptible de se manifester que dans le domaine de phénomènes à l'échelle microscopique. Ainsi si on prend $(U_m - E) \sim 10^{-11}$ erg (10 eV environ), $\mu \sim 10^{-27}$ g (masse de l'électron) et $l \approx 10^{-8}$ cm, de l'équation (96.22) on tire $D \approx e^{-1}$. Mais si nous prenons par exemple $l = 1$ cm, la même formule nous donne $D \sim e^{-10^8}$. Si la masse de la particule et la différence $U_m - E$ sont plus grandes que ci-dessus, D s'en trouvera encore diminué. On peut montrer également que si l'énergie des particules augmente, leur réflexion devient de plus en plus petite et finalement la mécanique quantique rejoint la mécanique classique.

---

[1]) Pour la première fois cet effet à été considéré par L. Mandelstamm et M. Léontovitch lors de l'étude de la théorie quantique de l'oscillateur anharmonique (cf. § 67).

La formule (96.22) que nous avons établie pour le cas d'une barrière de potentiel rectangulaire peut être étendue aux cas de barrières de forme arbitraire. Nous allons procéder à cette généralisation par une voie simple qui n'est cependant pas tout à fait rigoureuse.

Considérons la barrière de potentiel $U(x)$ représentée fig. 76. On peut la représenter de façon approximative comme une succession de barrières rectangulaires d'épaisseur dx et de hauteur $U(x)$. Sur la figure ces barrières rectangulaires sont hachurées. Une particule d'énergie E pénètre dans la barrière en un point $x = x_1$ et en sort en un point $x = x_2$. D'après (96.22) le coefficient de transparence d'une barrière élémentaire est égal à

$$D' = D'_0 e^{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2\mu\,[U(x)-E]}\,dx}$$

(la variation de l'énergie potentielle $U(x)$ doit être suffisamment lente pour pouvoir prendre dx aussi grand que possible). Le coefficient de transparence de toute la barrière de potentiel doit être égal au produit des coefficients de transparence de toutes les barrières élémentaires. Les exposants figurant dans la formule de D' s'additionnent et on obtient [1])

$$D = D_0 e^{-\frac{2}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2}\sqrt{2\mu\,[U(x)-E]}\,dx} \tag{96.24}$$

§ 97. Pseudo-paradoxe de l'effet tunnel

A première vue le passage des particules au travers des barrières de potentiel apparaît comme paradoxal. En effet lorsqu'une particule d'énergie totale E inférieure à la hauteur U_m de la barrière se trouve à l'intérieur de la barrière de potentiel, elle doit présenter une énergie cinétique $T = \frac{p^2}{2\mu}$ négative, puisque selon la mécanique classique l'énergie totale est égale à la somme des énergies potentielle et cinétique:

$$E = \frac{p^2}{2\mu} + U(x).$$

Dans la région où $U(x) > E$, $\frac{p^2}{2\mu} < 0$; or c'est absurde puisque l'impulsion p est une grandeur réelle. Or d'après la mécanique classique ce sont précisément ces régions qui restent inaccessibles aux particules. Cependant la mécanique quantique admet que des particules se trouvent à l'intérieur de ces régions « interdites ». Il semble donc que la mécanique

[1]) On peut établir cette formule d'une façon plus rigoureuse par la méthode de l'approximation quasi classique (§ 37).

quantique admettrait que l'énergie cinétique d'une particule soit négative et que son impulsion soit une quantité imaginaire. C'est cette conclusion qui constitue le paradoxe de l'effet tunnel.

En fait il n'y a là aucun paradoxe, c'est le raisonnement qui est faux. L'effet tunnel étant un effet quantique (lorsque $\hbar \to 0$ le coefficient de transparence D (96.24) tend vers zéro), il ne peut être analysé que dans le cadre de la mécanique quantique. Ce n'est qu'en mécanique classique que l'on peut considérer l'énergie totale d'une particule comme la somme de ses énergies potentielle et cinétique. La formule $E = \frac{p^2}{2\mu} + U(x)$ implique que nous *pouvons connaître simultanément les valeurs de l'énergie potentielle $U(x)$ et de l'énergie cinétique T.* Cela veut dire que nous attribuons simultanément des valeurs déterminées à la coordonnée x et à l'impulsion p de la particule, ce qui est en contradiction avec la mécanique quantique. En mécanique quantique il est absurde de subdiviser l'énergie totale en énergie potentielle et en énergie cinétique et par conséquent il n'y a aucun paradoxe, puisque l'idée même de paradoxe résulte de ce qu'on considère que l'énergie totale E est la somme de l'énergie cinétique (qui est fonction de l'impulsion) et de l'énergie potentielle (qui est fonction des coordonnées).

Il nous reste à examiner s'il ne pourrait se produire qu'en mesurant la position de la particule on arrive à constater sa présence à l'intérieur de la barrière de potentiel, son énergie totale étant alors inférieure à U_m.

On peut fort bien déceler une particule à l'intérieur d'une barrière de potentiel même lorsque $E < U_m$. Cependant, si on précise la coordonnée x de la particule, la relation d'incertitude impose que la dispersion sur la valeur de l'impulsion $\overline{(\Delta p)^2}$ s'accroisse, de sorte que l'on ne peut plus affirmer que l'énergie de la particule, dont on a déterminé la position, soit toujours égale à E (cf. §§ 14, 15).

La formule du coefficient de transparence montre que les particules ne pénètrent dans la barrière que jusqu'à une profondeur l, dont la valeur est donnée par l'égalité (96.23). Pour déceler une particule à l'intérieur de la barrière de potentiel nous devons fixer sa coordonnée avec une précision $\Delta x < l$. Mais alors se manifeste inévitablement une dispersion de son impulsion $\overline{(\Delta p)^2} > \frac{\hbar^2}{4(\Delta x)^2} = \frac{\hbar^2}{4l^2}$. En y substituant l^2 de (96.23) on arrive au résultat suivant

$$\frac{\overline{(\Delta p)^2}}{2\mu} > U_m - E. \tag{97.1}$$

La variation d'énergie cinétique déterminée par la mesure doit être supérieure à la différence entre la hauteur U_m de la barrière et l'énergie de la particule.

Donnons un autre exemple encore pour illustrer cette conclusion. Supposons que pour déterminer la position de la particule à l'intérieur de la barrière de potentiel, nous utilisons le procédé suivant: on envoie un pinceau de lumière perpendiculairement à la direction de propagation de la particule; si le pinceau subit une diffusion, on peut affirmer qu'il a rencontré une particule sur son trajet.

Nous avons établi ci-dessus que la précision de nos mesures doit être telle que $\Delta x < l$, mais d'un autre côté il est impossible de délimiter un faisceau lumineux pour que sa largeur soit inférieure à la longueur d'onde λ des radiations utilisées. Par conséquent $\Delta x > \lambda$ et la longueur d'onde doit donc être inférieure à l, c'est-à-dire

$$\lambda < \frac{\hbar}{2\sqrt{2\mu(U_m - E)}} . \tag{97.2}$$

Comme $\lambda = 2\pi c/\omega$, ω étant la fréquence des oscillations lumineuses et c la vitesse de la lumière, il s'ensuit que

$$\hbar^2\omega^2 > 32\,\pi^2\mu c^2 (U_m - E).$$

Les énergies auxquelles on peut avoir affaire en mécanique non relativiste doivent être plus petites que l'énergie propre de la particule μc^2 et par suite

$$\hbar\omega > U_m - E, \tag{97.3}$$

l'énergie des quanta de la lumière utilisée doit donc être plus grande que la différence entre la hauteur de la barrière de potentiel et l'énergie de la particule.

Cet exemple illustre la nécessité d'utiliser pour la mesure de la coordonnée d'une particule des appareils de mesure possédant une énergie suffisamment grande pour pouvoir localiser la particule.

§ 98. Auto-émission d'électrons par les métaux

Si on applique à un métal utilisé en qualité de cathode un champ électrique de grande intensité (de l'ordre de 10^6 V/cm), sous l'action de ce champ des électrons sont arrachés au métal et il s'établit un courant électrique. Cet effet est appelé *auto-émission* (ou émission froide). Il se laisse aisément interpréter sur la base de la théorie quantique du passage de particules au travers d'une barrière de potentiel; pour l'essentiel, cette interprétation cadre bien avec l'expérience.

Dans ce paragraphe nous donnerons la théorie de cet effet, qui constitue un exemple simple de l'application de la théorie de la traversée des barrières de potentiel. Considérons d'abord les traits dominants du mouvement des électrons dans le métal en l'absence de champ électrique extérieur.

Pour extraire un électron du métal il faut dépenser un certain travail. On en conclut que l'énergie potentielle de l'électron est plus petite dans le métal qu'en dehors de celui-ci. La façon la plus simple d'exprimer ce fait est de poser que l'énergie potentielle de l'électron est égale à zéro à l'intérieur du métal, et à $C > 0$ en dehors du métal; la répartition de l'énergie potentielle est alors telle que représentée fig. 78. En simplifiant ainsi l'allure réelle de l'énergie potentielle nous nous imposons d'avoir en fait affaire dans le métal à un champ moyen. En réalité à l'intérieur du métal le potentiel varie d'un point à un autre avec une période qui

est égale au paramètre du réseau cristallin. Notre hypothèse simplificatrice rejoint donc l'hypothèse des électrons libres, puisqu'en posant $U(x) = 0$ on suppose que sont supprimées toutes les forces agissant sur les électrons.

Dans le cadre de notre exposé nous ne pouvons analyser la validité de notre approximation [1]), mais nous noterons cependant que l'hypothèse du « gaz électronique » permet d'interpréter nombre d'effets observés dans les métaux, ce qui la légitime dans une certaine mesure. Dans ce « gaz » la répartition des électrons d'après leurs énergies est telle que la plupart des électrons ont des énergies $E < C$ (au zéro absolu des températures les électrons occupent tous les niveaux compris entre $E = 0$ et $E = \varepsilon_0 < C$; ε_0 est appelé énergie au zéro absolu, cf. § 120). Désignons par J_0 le flux d'électrons dirigé de l'intérieur du métal à sa surface. Comme l'énergie des électrons est $E < C$, la totalité de ce flux est réfléchie sur le saut de potentiel C qui s'établit à la frontière métal-vide.

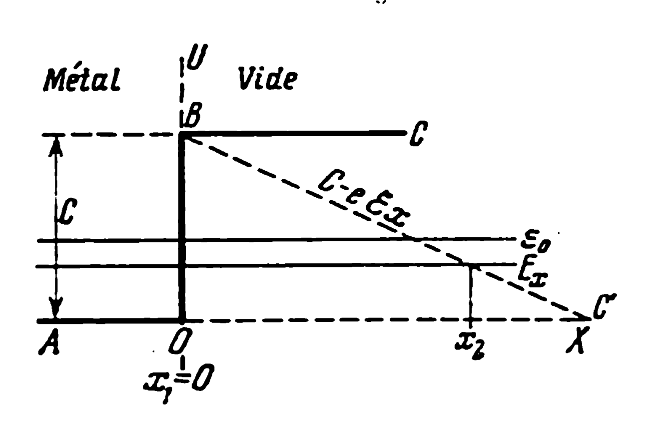


Fig. 78. Champ à la surface d'un métal.
La ligne en trait plein correspond à l'absence de champ appliqué, la ligne en pointillé correspond au cas où on applique un champ ℰ. Dans ce dernier cas apparaît une barrière de potentiel OBC'

Supposons que l'on applique un champ électrique $\mathscr{E}$ orienté vers la surface du métal. A l'énergie potentielle $U(x)$ de l'électron (fig. 78) vient s'ajouter alors l'énergie potentielle de l'électron dans le champ continu $\mathscr{E}$ qui vaut $-e\mathscr{E}x$ ($-e$ est la charge de l'électron). L'énergie potentielle totale de l'électron devient égale à

$$\begin{aligned} U'(x) &= U(x) - e\mathscr{E}x = C - e\mathscr{E}x \quad (x > 0), \\ U'(x) &= 0 \quad (x < 0). \end{aligned} \tag{98.1}$$

La courbe de l'énergie potentielle est maintenant de la forme représentée en pointillé sur la fig. 78. On notera qu'il est impossible de créer un champ important à l'intérieur du métal; la variation de $U(x)$ ne se manifeste qu'en dehors de celui-ci.

Nous voyons qu'une barrière de potentiel s'est ainsi établie. D'après la mécanique classique un électron ne peut traverser la barrière de potentiel que si son énergie $E > C$. Il n'existe dans le métal que très peu d'électrons ayant une énergie supérieure à C (ces électrons déterminent l'existence d'une faible émission thermionique). Par conséquent, d'après la mécanique classique, l'application d'un champ électrique ne saurait faire apparaître un courant électronique. Cependant si l'intensité $\mathscr{E}$ du

[1]) Voir, par exemple, A. Abrikossov, *Introduction à la théorie des métaux normaux*, M., 1972 (en russe).

champ appliqué est suffisamment grande, la barrière sera étroite, la variation d'énergie potentielle sera tellement forte que les électrons traverseront la barrière de potentiel et la mécanique classique devient inutilisable[1]).

Calculons le coefficient de transparence de cette barrière pour des électrons se déplaçant le long de l'axe OX et dont l'énergie est E_x. D'après (96.24) il s'agit de calculer l'intégrale

$$S = \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2\mu\,[U'(x) - E_x]}\, dx,$$

x_1 et x_2 sont les coordonnées des points de retour. Le premier de ces points a pour coordonnée $x_1 = 0$, puisque pour toute valeur de l'énergie $E_x < C$, la droite horizontale E_x représentant l'énergie de mouvement le long de OX intercepte la courbe de l'énergie potentielle en $x = 0$. Le deuxième point x_2 correspond, ainsi qu'on peut le voir sur la fig 78, à

$$E_x = C - e\mathcal{E}x;$$

d'où

$$x_2 = \frac{C - E_x}{e\mathcal{E}}.$$

On écrira donc

$$S = \int_0^{\frac{C-E_x}{e\mathcal{E}}} \sqrt{2\mu\,[C - e\mathcal{E}x - E_x]}\, dx. \qquad (98.2)$$

Introduisons la variable d'intégration $\xi = \frac{e\mathcal{E}}{C - E_x}x$; nous aurons alors

$$S = \sqrt{2\mu}\,\frac{(C - E_x)^{3/2}}{e\mathcal{E}} \int_0^1 \sqrt{1 - \xi}\, d\xi = \frac{2}{3}\sqrt{2\mu}\,\frac{(C - E_x)^{3/2}}{e\mathcal{E}}. \qquad (98.3$$

Le coefficient de transparence D pour des électrons ayant le long de OX une énergie de mouvement E_x est égal à

$$D(E_x) = D_0 e^{-\frac{4}{3}\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar}\frac{(C - E_x)^{3/2}}{e\mathcal{E}}}. \qquad (98.4)$$

La valeur de ce coefficient dépend de E_x, mais comme $C > E_x$, le coefficient de transparence moyen (par rapport à l'énergie des électrons) est de la forme

$$\overline{D} = \overline{D}_0 e^{-\frac{\mathcal{E}_0}{\mathcal{E}}}, \qquad (98.5)$$

[1]) Si l'application du champ réduisait la hauteur de la barrière de potentiel jusqu'à ce qu'elle devienne inférieure à ε_0, la mécanique classique conduirait au même résultat. Mais le courant serait alors énorme, puisque les électrons se précipiteraient en masse à travers la barrière. En fait on observe un accroissement progressif du courant à mesure qu'on fait croître l'intensité du champ appliqué.

où $\overline{D}_0$ et $\mathscr{E}_0$ sont des constantes dont les valeurs dépendent du métal utilisé. Le courant de auto-émission est égal à

$$J(\mathscr{E}) = J_0\overline{D} = Ae^{-\frac{\mathscr{E}_0}{\mathscr{E}}}. \tag{98.6}$$

Cette dépendance du courant avec l'intensité du champ a été confirmée par l'expérience [1]).

§ 99. Barrière de potentiel tridimensionnelle. Etats quasi stationnaires

Les problèmes concernant le passage de particules à travers une barrière de potentiel, que nous avons traités aux §§ 97 et 98, présentaient la particularité que l'on y considérait un flux de particules venant de l'infini et rencontrant sur son chemin une barrière de potentiel. Par la suite nous aurons à considérer des cas (théorie de la désintégration radioactive, auto-ionisation des atomes) où on aura affaire à des flux de particules issus d'une région restreinte de l'espace (noyau atomique, atome) délimitée par une barrière de potentiel.

Considérons une sphère de centre O et de rayon r_0 (fig. 79, a) à la surface de laquelle l'énergie potentielle $U(r)$ prend sa plus grande valeur, de sorte que pour $r < r_0$, $U < U_m$ et pour $r > r_0$, $U < U_m$. La fig. 79, b représente la variation de $U(r)$. Supposons que nous voulons étudier le passage à travers la barrière de potentiel de particules qui se trouvent initialement à l'intérieur du volume qu'elle délimite. En admettant qu'il

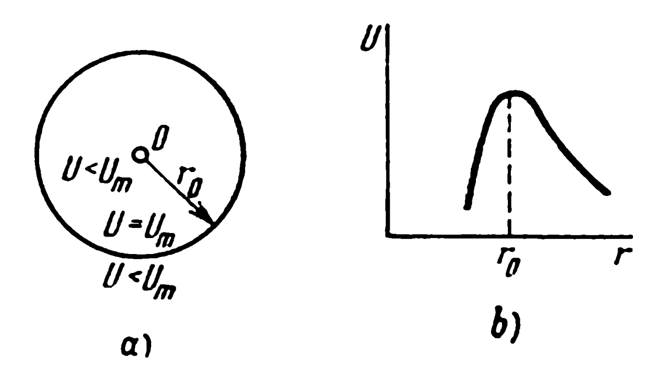


Fig. 79. Barrière de potentiel délimitant une région fermée ($r < r_0$).

n'existe pas de particules qui bombardent de l'extérieur la surface de notre sphère, nous n'aurons à prendre en compte à l'extérieur de celle-ci que les ondes qui s'en éloignent

$$\psi = C\frac{e^{ikr}}{r}, \quad k > 0. \tag{99.1}$$

[1]) Celle-ci a été faite par P. Loukirsky.

Nous appellerons cette condition la **c o n d i t i o n d' é m i s s i o n**. Il est évident que l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi + U(r)\,\psi \tag{99.2}$$

ne peut avoir dans ce cas que des solutions *non stationnaires*. Appliquons la loi de conservation du nombre de particules à une sphère de rayon r:

$$\frac{d}{dt}\int\limits_V \psi^* \psi \, dv = -\int\limits_S J_r \, ds = -\int J_r r^2 \, d\Omega. \tag{99.3}$$

Utilisant (99.1) il vient

$$J_r = \frac{i\hbar}{2\mu}\left(\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial r} - \frac{\partial \psi}{\partial r}\psi^*\right) = \frac{\hbar k \,|C|^2}{\mu r^2} \tag{99.4}$$

et par suite

$$\frac{d}{dt}\int\limits_V \psi^* \psi \, dv = -\frac{\hbar k}{\mu} |C|^2 \, d\Omega < 0. \tag{99.5}$$

Ceci montre que le nombre de particules contenues dans une sphère de volume V décroît constamment, de sorte que ψ ne peut être une fonction harmonique du temps.

Le problème de l'écoulement de particules à travers une barrière de potentiel peut être traité en partant de l'équation (99.2) avec la condition initiale imposant que la fonction $\psi(r, 0)$ ne soit différente de zéro qu'à l'intérieur du volume délimité par la barrière (ce qui revient à dire qu'à l'instant $t=0$ la particule se trouvait au-dedans de la barrière). On peut cependant imposer une autre condition, presque contraire à la première, à savoir que l'écoulement des particules dure depuis longtemps, de sorte qu'un nombre appréciable de particules se trouvent déjà au-delà de la barrière. C'est cette dernière situation que nous allons étudier de plus près, puisqu'elle permet d'effectuer dans l'équation (99.2) la séparation des variables r et t. Posons dès maintenant

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) e^{-i\frac{Et}{\hbar}}. \tag{99.6}$$

La quantité E sera une quantité complexe, et on ne pourra pas l'assimiler à l'énergie des particules (voir ci-dessous). Nous poserons [1])

$$E = E_0 - \frac{i\hbar\lambda}{2}. \tag{99.7}$$

[1]) Il apparaît de (99.6) et (99.7) que si on prenait $\lambda = 0$, on aurait obtenu des états stationnaires, ce qui est en contradiction, d'après (99.5), avec la condition d'émission.

D'après (99.6) et (99.7) le nombre moyen de particules contenues dans le volume V_0 sera alors égal à:

$$N(t) = \int_{V_0} \psi^* \psi \, dv = e^{-\lambda t} \int_{V_0} \psi^* (\mathbf{r}) \, \psi (\mathbf{r}) \, dv,$$

où

$$N(t) = e^{-\lambda t} N(0). \tag{99.8}$$

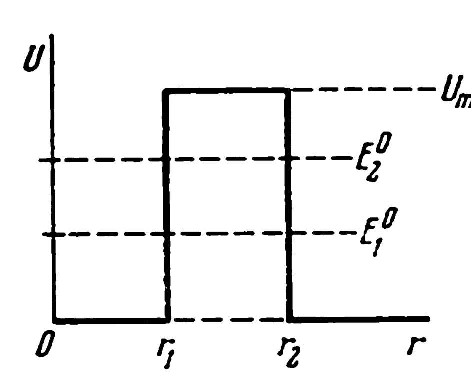


Fig. 80. Barrière de potentiel délimitant une région fermée ($r < r_1$) et ayant une forme rectangulaire simple.

La courbe d'énergie potentielle 0, r_1, U_m définit un puits de potentiel qui se forme de la barrière en éloignant r_2 à l'infini. E_1^0, E_2^0 sont les niveaux d'énergie apparaissant dans ce puits

Nous appellerons la quantité λ constante de désintégration. En substituant (99.6) dans (99.2) on obtient

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi + U(r) \psi = \left(E_0 - \frac{i\hbar\lambda}{2}\right) \psi. \tag{99.9}$$

Pour dégager l'aspect essentiel du problème nous considérerons l'exemple simplifié, d'une barrière de potentiel ayant la forme représentée fig. 80. Pour simplifier encore les calculs nous prendrons des états de moment orbital nul: $l = 0$. En posant alors

$$\psi(r) = \frac{u(r)}{r}, \tag{99.10}$$

on tire de (99.9)

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + U(r) u = \left(E_0 - \frac{i\hbar\lambda}{2}\right) u. \tag{99.11}$$

Conformément à notre hypothèse concernant la forme de $U(r)$ l'équation (99.11) se scinde en trois équations:

$$u'' + k^2 u = 0 \quad (0 < r < r_1), \tag{99.12}$$

$$u'' - q^2 u = 0 \quad (r_1 < r < r_2), \tag{99.12'}$$

$$u'' + k^2 u = 0 \quad (r_2 < r), \tag{99.12''}$$

avec

$$k^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E_0 - \frac{i\hbar\lambda}{2}\right), \quad q^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(U_m - E_0 + \frac{i\hbar\lambda}{2}\right). \tag{99.13}$$

Les solutions de ces équations sont de la forme

$$u_{\text{I}} = A' e^{-ikr} + B e^{ikr} \quad (0 < r < r_1), \tag{99.14}$$

$$u_{\text{II}} = \alpha e^{qr} + \beta e^{-qr} \quad (r_1 < r < r_2), \tag{99.14'}$$

$$u_{\text{III}} = a e^{ikr} + b e^{-ikr} \quad (r_2 < r). \tag{99.14''}$$

De la condition que ψ doit avoir une valeur finie au point $r = 0$, il s'ensuit que

$$A' = -B, \quad u_1 = A \sin kr. \tag{99.15}$$

D'autre part la *condition d'émission* impose que $b = 0$ (il n'existe que des ondes sortantes). Les conditions aux limites pour $r = r_1$ et $r = r_2$ se ramènent, comme nous l'avons vu au § 96, à l'égalité des fonctions et de leurs dérivées premières:

$$A \sin kr_1 = \alpha e^{qr_1} + \beta e^{-qr_1}, \tag{99.16}$$

$$kA \cos kr_1 = q(\alpha e^{qr_1} - \beta e^{-qr_1}) \text{ pour } r = r_1, \tag{99.16'}$$

$$\alpha e^{qr_2} + \beta e^{-qr_2} = ae^{ikr_2}, \tag{99.17}$$

$$q(\alpha e^{qr_2} - \beta e^{-qr_2}) = ikae^{ikr_2} \text{ pour } r = r_2. \tag{99.17'}$$

Nous disposons cette fois-ci de quatre équations homogènes pour les quatre coefficients A, α, β, a. Il est donc nécessaire que le déterminant Δ du système d'équations (99.16) et (99.17) soit égal à zéro. On arrive sans difficulté à l'équation suivante

$$\Delta(k) = e^{ql}\left(\frac{q}{k}\operatorname{tg} kr_1 - 1\right)\frac{ik + q}{ik - q} + e^{ql}\left(\frac{q}{k}\operatorname{tg} kr_1 + 1\right) = 0, \tag{99.18}$$

où l est l'épaisseur de la barrière $r_2 - r_1$. L'équation (99.18) est une équation transcendante en k. En admettant que $ql \gg 1$, nous allons calculer en approximation les racines de cette équation. Dans l'approximation d'ordre zéro nous pouvons négliger les termes en e^{-ql}, ce qui nous donne

$$\frac{q}{k}\operatorname{tg} kr_1 + 1 = 0. \tag{99.19}$$

C'est une équation exacte en ce qui concerne le calcul des valeurs propres du puits de potentiel $(0, r_1, U_m)$ représenté fig. 80 pour $r_2 = \infty$. Il existe dans un tel puits de potentiel des niveaux discrets (pour $E < U_m$). En désignant par $k_{01}, k_{02}, \ldots, k_{0n}, \ldots$, les racines de l'équation (99.19), l'énergie de ces niveaux sera égale (d'après (99.13)) à

$$E_{0n} = \frac{\hbar^2}{2\mu}k_{0n}^2 + \frac{1}{2}i\hbar\lambda, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{99.20}$$

Si $\lambda = 0$ les racines seront réelles et de l'ordre de $1/r_1$[1]. Nous obtenons dans ce cas des états stationnaires. Lorsque la barrière a une largeur finie, le comportement asymptotique de l'énergie potentielle est tel que $U(r)_{r\to\infty} < E$ et au lieu du spectre discret (99.20) nous obtenons un spectre continu. Cependant la condition d'émission impose une sélection dans le spectre continu de niveaux d'énergies peu différentes de E_{0n},

[1]) Pour un puits de potentiel suffisamment profond ($U_m \to \infty$) $q_m \to \infty$ et au lieu de (99.19) nous aurons $\operatorname{tg} kr_1 = 0$, $k_n r_1 = \pi n$, $n = 1, 2, 3, \ldots$

mais ces niveaux ne sont pas des niveaux stationnaires ($\lambda_n \neq 0$). Lorsque λ_n est petit ils seront presque stationnaires, ou quasi stationnaires (cf. § 67). Déterminons la valeur de λ_n, en supposant qu'elle est petite. Pour cela nous développerons en série le terme en e^{ql} de (99.18) suivant les puissances de $\Delta k = k - k_0$, k_0 étant l'une des racines de l'équation (99.19) pour les états stationnaires du puits de potentiel; dans le terme en e^{-ql} nous substituerons $k = k_0$. En remarquant que

$$\frac{dq}{dk} = -\frac{k}{q}, \quad \mathrm{tg}\, kr_1 = -\frac{k_0}{q_0},$$

nous obtenons

$$2e^{-q_0 l}\frac{(q_0 + ik_0)^2}{q_0^2 + k_0^2} + e^{q_0 l}\frac{k_0^2 + q_0^2}{k_0 q_0^2}(1 + q_0 r_1)\,\Delta k + \ldots = 0.$$

On en tire Δk.

La petite correction à la partie réelle de k_0 peut également être négligée, comme ne présentant aucun intérêt. La partie imaginaire sera égale à:

$$\mathfrak{I}(k - k_0) = \mathfrak{I}(\Delta k) = ik_0 \frac{4e^{-2q_0 l} k_0 q_0^3}{(q_0^2 + k_0^2)^2 (1 + q_0 r_1)}. \qquad (99.21)$$

En négligeant dans (99.13) la petite correction à la partie réelle de k, nous pouvons poser $\frac{2\mu E_0}{\hbar^2} = k_0^2$. On obtient de (99.13)

$$k = k_0 - \frac{i\lambda\mu}{2k_0\hbar}. \qquad (99.22)$$

En comparant cette égalité à l'expression précédente de Δk nous en déduisons

$$\lambda = \frac{\hbar}{\mu}\frac{8k_0^3 q_0^3}{(q_0^2 + k_0^2)^2 (1 + q_0 r_1)} e^{-2q_0 l}. \qquad (99.23)$$

Puisque $\hbar k_0/\mu$ est la vitesse v_0 de la particule à l'intérieur de la barrière et $k_0 \approx 1/r_1 = 1/r_0$ (r_0 — rayon du puits de potentiel), nous obtenons de (99.23) et (99.13)

$$\lambda \approx \frac{v_0}{2r_0} e^{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2\mu(U_m - E)}\, l} \qquad (99.24)$$

Cette formule s'interprète fort simplement: $\frac{v}{2r_0}$ est le nombre d'impacts par seconde de la particule sur la paroi de la barrière, et le facteur exponentiel est le coefficient de transparence.

Notons encore quelques particularités du problème que nous venons d'étudier. Le fait que le vecteur d'onde k a une valeur imaginaire entraîne que l'intensité de l'onde rayonnée $\frac{a}{r} e^{ikr}$ croît indéfiniment à mesure que l'on s'éloigne de la barrière de potentiel

$$\psi_{III} = \frac{ae^{ikr}}{r} = a \frac{e^{ik_0 r + \frac{\lambda\mu}{2k_0\hbar} r}}{r}.$$

La croissance de ψ_{III} est imposée par la condition selon laquelle il ne doit y avoir qu'émission de particules; elle correspond à ce qu'aux plus grandes distances de la barrière on trouve partout des particules qui avaient été émises à des instants où l'intensité $|\psi_I|^2$ à l'intérieur de la barrière était plus grande. Nous n'avons cependant pas tenu compte dans nos calculs de ce que l'émission a bien commencé à un certain moment (c'est-à-dire qu'elle n'a pas duré depuis $t = -\infty$) et que $|\psi_I|^2$ avait une valeur finie au début de l'émission. Par conséquent notre conclusion que $\psi_{III} \to \infty$ pour $r \to \infty$, conclusion qui concerne les particules qui avaient été émises il y a très longtemps, est inexacte, et la solution à laquelle nous sommes arrivés n'est valable que pour de petites valeurs de r, pour $r \ll \frac{2k_0\hbar}{\lambda\mu}$.

Notons encore qu'en se basant sur la formule (99.7) on fait usage dans les publications de l'expression « énergie imaginaire ». Il convient de remarquer que cette expression a une signification purement formelle. L'état que nous avons déterminé

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi_0(\mathbf{r}) e^{-i\frac{E_0 t}{\hbar} - \frac{\lambda}{2} t} \tag{99.25}$$

n'est pas un état stationnaire caractérisé par une valeur bien déterminée de l'énergie (les états stationnaires sont des fonctions harmoniques du temps).

Pour calculer la probabilité de trouver pour cet état telle ou telle autre valeur de l'énergie on doit développer en série $\psi(\mathbf{r}, t)$ suivant les fonctions propres $\psi_E(\mathbf{r})$ de l'opérateur $\hat{H}$. Puisque $U(r) > 0$ les valeurs propres de cet opérateur forment un spectre continu $0 \leqslant E < +\infty$ (cf. § 49). Si nous posons

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int_0^\infty C(E)\, e^{-i\frac{Et}{\hbar}}\, \psi_E(\mathbf{r})\, dE, \tag{99.26}$$

la probabilité recherchée est $w(E)\, dE = |C(E)|^2\, dE$. On ne peut cependant utiliser pour le calcul de $C(E)$ la fonction $\psi(\mathbf{r}, t)$ (99.25), puisqu'elle n'est valable que pour des valeurs de r pas trop grandes. Aussi utiliserons-nous un procédé indirect qui consiste à admettre que $\psi(\mathbf{r}, t)$ se comporte convenablement à l'infini et que la valeur initiale de $\psi(\mathbf{r}, 0)$ n'est sensiblement différente de zéro qu'à l'intérieur de la barrière de potentiel; la forme de la fonction $\psi(\mathbf{r}, 0)$ doit exprimer le fait qu'à l'instant $t = 0$ la particule se trouve dans le volume délimité par la barrière. Calculons l'amplitude $a(t)$ caractérisant la présence de $\psi(\mathbf{r}, 0)$ dans l'état $\psi(\mathbf{r}, t)$. Nous avons

$$a(t) = \int \psi^*(\mathbf{r}, 0)\, \psi(\mathbf{r}, t)\, dv. \tag{99.27}$$

En substituant ici les expressions de $\psi(\mathbf{r}, t)$ et de $\psi^*(\mathbf{r}, 0)$ données par (99.26) et en profitant de l'orthogonalité des fonctions $\psi_E(\mathbf{r})$, nous obtenons

$$a(t) = \int_0^\infty e^{-i\frac{Et}{\hbar}} C(E)\, C^*(E)\, dE = \int_0^\infty e^{-i\frac{Et}{\hbar}} w(E)\, dE. \quad (99.28)$$

La quantité $P(t) = |a(t)|^2$ définit évidemment la loi de décomposition de l'état $\psi(\mathbf{r}, 0)$. La formule (99.28) montre que la forme de cette loi dépend de la répartition de l'énergie à l'état initial $w(E)\,dE$ [1]).

Revenons à notre problème. Choisissons pour $\psi(\mathbf{r}, 0)$ une forme telle qu'à l'intérieur de la barrière on ait $\psi(\mathbf{r}, 0) = \psi_0(\mathbf{r})$ et à l'extérieur de la barrière $\psi(\mathbf{r}, 0) = 0$. En portant l'expression (99.25) dans (99.27) nous pouvons maintenant ignorer l'accroissement de $\psi_0(\mathbf{r})$ au-delà de la barrière, puisque dans toute cette région $\psi(\mathbf{r}, 0) = 0$. Puisqu'à l'intérieur de la barrière $\psi(\mathbf{r}, 0)$ et $\psi_0(\mathbf{r})$ se confondent, et en supposant que $\psi(\mathbf{r}, 0)$ avait été normé à l'unité, nous obtenons

$$a(t) = e^{-i\frac{E_0 t}{\hbar} - \frac{\lambda}{2} t}. \quad (99.29)$$

Il est facile de se rendre compte à l'aide de (99.28) que $w(E)\,dE$ doit être égal à [2]):

$$w(E)\,dE = \frac{\lambda\hbar}{2\pi} \frac{dE}{(E - E_0)^2 + \frac{\lambda^2\hbar^2}{4}}. \quad (99.30)$$

Nous avons obtenu ainsi la formule de dispersion pour la répartition de l'énergie. La quantité $\Delta E = \frac{\lambda\hbar}{2}$ est appelée l a r g e u r d u n i v e a u q u a s i s t a t i o n n a i r e E_0. En désignant par $\tau = 1/\lambda$ la durée de vie moyenne des particules dans l'état $\psi(\mathbf{r}, 0) = \psi_0(\mathbf{r})$, on peut écrire

$$\Delta E \tau = \frac{\hbar}{2} \quad (99.31)$$

qui exprime la corrélation entre la largeur du niveau quasi stationnaire et la durée de vie des particules sur ce niveau.

§ 100. Théorie de la désintégration radioactive α

Il est bien connu qu'un grand nombre d'éléments radioactifs se désintègrent en émettant des particules α. Une fois éjectée par le noyau, la particule α portant deux charges positives ($+2e$) est accélérée par le champ

[1]) Ce théorème a été établi par N. K r y l o v et V. F o k (JETF 17, 93 (1947)).

[2]) Dans le cas considéré l'intégrale (99.28) se laisse calculer aisément au moyen du résidu dans le plan complexe.

coulombien du noyau, dont la charge est Ze (Z est le numéro atomique de l'élément après éjection d'une particule α, $Z = Z' - 2$, si on désigne par Z' le numéro atomique de l'élément avant désintégration).

La grande stabilité des particules α permet de supposer qu'elles existent dans les noyaux en tant que des constituants simples des noyaux atomiques [1]). Il est bien évident qu'une particule α ne peut subsister longuement dans un noyau que si la région avoisinante est une région où son énergie potentielle est minimum dans un champ coulombien. L'énergie potentielle coulombienne d'une particule α qui est égale à $2\,Ze^2/r$, r étant la distance entre le noyau et la particule, croît à mesure que cette distance diminue, suivant la courbe en pointillé de la fig. 81. Par conséquent un minimum d'énergie potentielle ne peut apparaître à proximité du noyau que si la particule α se trouve soumise à petite distance du noyau à d'autres forces encore. Ces forces sont les forces nucléaires qui agissent entre les nucléons; ce sont des forces très importantes qui ne se manifestent qu'à très courte distance. Ce sont précisément ces forces qui déterminent la transition brusque entre la répulsion coulombienne et l'attraction qui se manifeste à proximité immédiate du noyau (courbe en trait plein de la fig. 81). Cette évolution du potentiel est désignée sous le nom de formation d'un *puits de potentiel*. Sous l'action de telles forces une particule α se trouvant dans la région $r < r_0$, où s'exercent les forces d'attraction, restera pendant longtemps à l'intérieur du noyau.

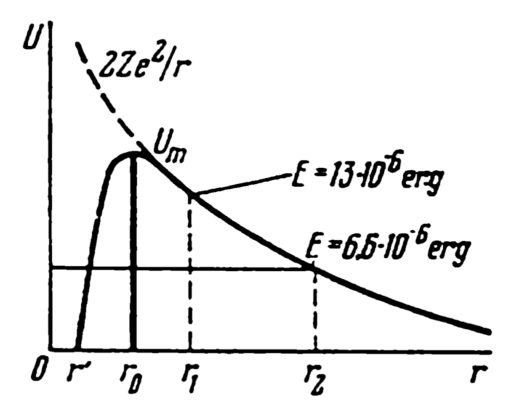


Fig. 81. Courbe de variation de l'énergie potentielle d'une particule α en fonction de la distance au noyau (r, U_m, r'). La même courbe sous forme schématisée (r, U_m, r_0) (décroissance rapide après r_0).

Voyons comment se produit la désintégration α. Pendant longtemps ce fut une énigme. Kelvin supposait que les particules émises par un élément radioactif s'y trouvaient dans un état de bouillonnement et de temps en temps une particule acquérait un excédent d'énergie par rapport à l'énergie moyenne, suffisant pour surmonter la barrière, se trouvait ensuite accélérée par le champ de répulsion et acquérait alors une grande énergie.

Mais Rutherford a démontré que cette conception imagée était en contradiction avec l'expérience. Nous allons décrire ces expériences.

Rutherford bombardait avec des particules α émises par le thorium C' des atomes d'uranium radioactifs. L'énergie des particules α émises

[1]) Cette hypothèse n'est nullement obligatoire. Il est tout à fait possible que les particules α se forment avant éjection à partir de particules plus simples: neutrons et protons. Nous admettons dans ce qui suit que les particules α sont constamment présentes dans les noyaux.

par le thorium C' vaut $13 \cdot 10^{-6}$ erg. Les particules de cette énergie peuvent surmonter la barrière de potentiel et s'approcher très près du noyau des atomes bombardés. Evaluons la distance de séparation minimum r_1 entre une particule α et le noyau bombardé. Il est évident que r_1 est la distance à laquelle l'énergie potentielle de la particule $2Z'e^2/r_1$ devient égale à son énergie cinétique initiale; donc $2Z'e^2/r_1 = 13 \cdot 10^{-6}$ erg, Z' est le numéro atomique de l'uranium égal à 92; on en tire $r_1 = 3 \cdot 10^{-12}$ cm.

Les résultats expérimentaux montrent que la diffusion de ces particules correspond rigoureusement à celle que l'on doit observer pour une particule α soumise à l'action d'un champ coulombien. Cela signifie que les forces nucléaires ne se manifestent qu'à des distances inférieures à $3 \cdot 10^{-12}$ cm. Par conséquent les particules α incluses dans le noyau se trouvent à l'intérieur d'une région dont le rayon est plus petit que $3 \cdot 10^{-12}$ cm.

D'autre part l'uranium est lui aussi un élément radioactif qui émet des particules α. Les mesures de l'énergie de ces particules donnent une valeur de $6{,}6 \cdot 10^{-6}$ erg.

Ces particules α sont éjectées du noyau, donc d'une région dont l'étendue est inférieure à $3 \cdot 10^{-12}$ cm. Etant ensuite accélérées par le champ coulombien du noyau, elles devraient y acquérir une énergie égale à la hauteur de la barrière de potentiel (fig. 81) et en tout cas supérieure à $13 \cdot 10^{-6}$ erg. Or tout se passe comme si elles étaient éjectées d'une région de rayon $r = 6 \cdot 10^{-12}$ cm. Les résultats de l'expérience conduisaient, du point de vue de la physique classique, à une situation paradoxale: on devrait admettre que le champ coulombien du noyau exerce son action sur les particules α incidentes, mais pas sur celles qu'éjecte ce même noyau, ou bien admettre que la loi de conservation de l'énergie est en défaut dans la désintégration radioactive.

La mécanique quantique arrive à résoudre ce paradoxe par le passage des particules par effet tunnel à travers la barrière de potentiel séparant la région d'attraction ($r < r_0$) de la région de répulsion ($r > r_0$).

Le paradoxe disparaît alors puisqu'une particule se trouvant à l'intérieur du noyau, tout en ayant une énergie plus petite que la hauteur de la barrière, peut néanmoins la traverser. D'autre part une particule incidente ne sera que rarement captée par le noyau, la barrière qui l'entoure étant peu transparente et la durée de séjour de la particule à proximité du noyau étant très courte. De ce fait la diffusion des particules α incidentes résulte de l'action des forces coulombiennes qui se manifestent au-delà de la barrière de potentiel. L'hypothèse selon laquelle la transparence de la barrière doit être petite se trouve confirmée par les données sur la durée des périodes de désintégration radioactive α qui sont fort importantes.

En utilisant la théorie du passage des particules à travers les barrières de potentiel, il est facile de formuler en termes mathématiques ces considérations qualitatives sur la désintégration radioactive et de calculer le coefficient λ caractérisant celle-ci. Rappelons la définition de cette constante.

Si nous désignons par N le nombre d'atomes n'ayant pas subi de désintégration à l'instant t, dN sera posé égal à

$$dN = -\lambda N\,dt, \quad N(t) = N(0)\,e^{-\lambda t}. \tag{100.1}$$

Nous utiliserons pour le calcul de la constante de désintégration λ la théorie quantique de la pénétration des particules à travers les barrières de potentiel, exposée au paragraphe précédent. Conformément à cette théorie on doit considérer les particules α se trouvant au sein des noyaux atomiques comme se trouvant dans un état « quasi stationnaire ». Si v_i est la vitesse des particules se trouvant dans cet état-là, r_0 le rayon de la barrière et D son coefficient de transparence, nous avons

$$\lambda = \frac{v_i}{2r_0} D. \tag{100.2}$$

Il ne nous reste qu'à calculer D. Comme dans notre cas la barrière présente une configuration plus compliquée que ci-dessus, au lieu de (99.24) nous utiliserons la formule suivante (cf. (96.24)):

$$\lambda = \frac{v_i}{2r_0} D_0 e^{-\frac{2}{\hbar}\int_{r_1'}^{r_2}\sqrt{2\mu[U(r)-E]}\,dr}. \tag{100.3}$$

Il s'ensuit de la fig. 81 que le premier point de retour r_1' est précisément r_0 (rayon du noyau atomique), tandis que le second (r_2) se laisse déterminer à partir de la condition

$$\frac{2Ze^2}{r_2} = E, \quad r_2 = \frac{2Ze^2}{E}. \tag{100.4}$$

Par conséquent

$$S = \int_{r_1'}^{r_2}\sqrt{2\mu[U(r)-E]}\,dr = \sqrt{2\mu}\int_{r_0}^{\frac{2Ze^2}{E}}\sqrt{\frac{2Ze^2}{r} - E}\,dr. \tag{100.5}$$

En introduisant la nouvelle variable $\xi = \frac{r}{r_2}$ nous obtenons

$$S = 2Ze^2\sqrt{\frac{2\mu}{E}}\int_{\frac{r_0}{r_2}}^{1}\sqrt{\frac{1}{\xi} - 1}\,d\xi. \tag{100.5'}$$

En posant encore $\xi = \cos^2 u$, il devient facile de calculer l'intégrale et d'arriver aux résultats suivants:

$$\left.\begin{aligned} S &= Ze^2\sqrt{\frac{2\mu}{E}}(2u_0 - \sin 2u_0), \\ \cos^2 u_0 &= \frac{r_0}{r_2} = \frac{r_0 E}{2Ze^2}. \end{aligned}\right\} \tag{100.6}$$

Profitant de ce que le rapport r_0/r_2 est inférieur à l'unité, développons en série u_0 et $\sin 2u_0$ suivant les puissances de r_0/r_2 (il suffit de ne retenir que les deux premiers termes):

$$S = \frac{2\pi e^2 Z}{v} - 2e\sqrt{\mu}\sqrt{Zr_0}, \tag{100.7}$$

v représente ici la vitesse de la particule qui, loin du noyau, vaut $\sqrt{2E/\mu}$. Aussi la formule de la constante de désintégration (100.3) se présente sous sa forme développée comme suit

$$\lambda = \frac{\hbar D_0}{2\mu r_0^2}\exp\left(-\frac{4\pi e^2 Z}{\hbar v} + \frac{4e\sqrt{\mu}}{\hbar}\sqrt{Zr_0}\right), \tag{100.8}$$

ou encore

$$\ln \lambda = -\frac{4\pi e^2 Z}{\hbar v} + \frac{4e\sqrt{\mu}}{\hbar}\sqrt{Zr_0} + \ln\frac{\hbar D_0}{2\mu r_0^2}. \tag{100.9}$$

Le résultat le plus remarquable est l'existence d'une corrélation entre λ et la vitesse v des particules α. L'existence de cette corrélation avait été établie expérimentalement par Geiger et Nattall bien avant que soit établie la théorie quantique du phénomène de désintégration α.

Nous voyons d'autre part que $\ln \lambda$ dépend du numéro atomique Z de l'élément ($Z = Z' - 2$) ainsi que du rayon du noyau atomique.

L'expérience indique que les constantes de désintégration varient dans de très larges limites: depuis $10^6\ s^{-1}$ jusqu'à $10^{-18} s^{-1}$. La théorie aurait été assurément fausse si elle avait exigé une variation aussi large des paramètres dont dépend la valeur de λ. Une conséquence remarquable de la formule (100.9) est que les valeurs des rayons des noyaux que l'on déduit des valeurs expérimentales de λ sont toutes comprises entre $5 \cdot 10^{-12}$ cm et $9 \cdot 10^{-12}$ cm, donc dans des limites fort étroites. Les différences entre les valeurs de λ pour différents éléments sont déterminées non par les différences du rayon de leurs noyaux atomiques, mais bien par les valeurs de l'énergie des particules émises. On peut estimer que la théorie est encore confirmée par ce que λ ne varie que peu avec r_0 et fortement avec v [1]).

§ 101. Ionisation des atomes dans les champs électriques intenses

De même qu'en soumettant un métal à l'action d'un champ électrique intense on observe une émission d'électrons (auto-émission électrique § 98), on observe que dans un gaz l'application d'un champ électrique intense provoque l'arrachement des électrons des atomes de ce gaz. On

[1]) Pour une étude détaillée de la théorie de la désintégration radioactive voir A. Davydov, *Théorie du noyau atomique*, M., 1958 (en russe).

désigne parfois ce phénomène sous le nom d'effet d'auto-émission des atomes: la cause de cet effet apparaît dès que l'on examine la courbe de la variation de l'énergie potentielle de l'électron d'un atome soumis à l'action d'un champ électrique extérieur. Désignons par $U(r)$ l'énergie potentielle de cet électron en l'absence de champ électrique extérieur. Soit OZ la direction du champ électrique extérieur $\mathcal{E}$. L'énergie potentielle de l'électron devient alors égale à

$$U'(r) = U(r) + e\mathcal{E}z. \quad (101.1)$$

Considérons l'évolution de l'énergie potentielle le long de l'axe OZ ($x = y = 0$, $r = |z|$). En l'absence de champ extérieur ($\mathcal{E} = 0$) $U' = U(r)$ et l'allure de sa variation est donnée par la courbe en pointillé de la fig. 82. L'énergie potentielle supplémentaire $e\mathcal{E}z$ apparaissant en présence d'un champ appliqué est donnée par la droite en pointillé aa'. L'énergie potentielle totale U' qui est égale à la somme des énergies précédentes est représentée fig. 82 par la courbe en trait plein $a'b'$ et ab. Nous voyons ainsi qu'à proximité du point z_0 apparaît une barrière de potentiel, divisant l'espace en deux régions distinctes: la région interne $z > z_0$ et la région externe $z < z_0$; à l'intérieur de chacune de ces régions l'énergie potentielle U' est plus petite que $U'(z_0) = U_m$. On a indiqué sur la fig. 82 deux niveaux d'énergies E' et E''. Si l'énergie $E = E'' > U_m$ l'électron ne sera pas retenu par l'atome et il s'éloignera dans la région des z négatifs. Mais si l'énergie $E = E' < U_m$, l'électron doit rester, conformément aux lois de la mécanique classique, dans la région interne. Mais selon la mécanique quantique, même dans ce cas, une infiltration d'électrons au travers de la barrière de potentiel peut se produire. On se trouve donc dans une situation analogue à celle que nous avons examinée dans la désintégration radioactive.

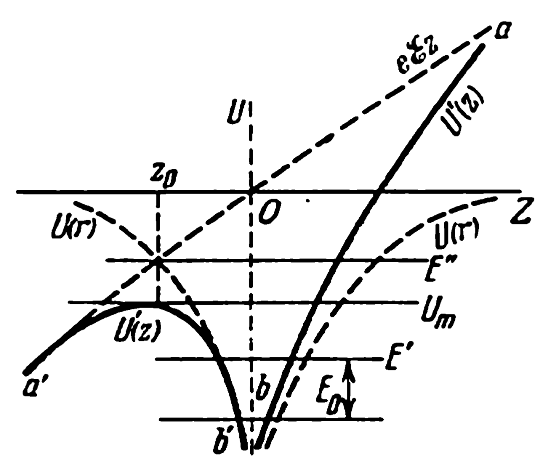


Fig. 82. Addition du champ de l'atome et du champ appliqué.

Dès lors il est tout à fait facile d'expliquer la cause de l'ionisation des atomes par un champ électrique extérieur. Dès que l'on applique le champ il se forme une barrière de potentiel, à travers laquelle les électrons s'échappent dans l'espace environnant. Si la hauteur U_m de la barrière est plus petite que l'énergie des électrons, ceux-ci passent « par-dessus » la barrière et se conforment aux lois de la mécanique classique. La mécanique classique admet donc, elle aussi, la possibilité de l'ionisation des atomes dans un champ électrique extérieur. La seule différence réside en ce que, selon les lois de la mécanique quantique, l'ionisation des atomes doit se manifester pour des intensités de champ

électrique plus petites que celles que prévoit la mécanique classique, puisque selon la mécanique quantique, il n'est pas nécessaire que l'énergie des électrons soit supérieure à la hauteur de la barrière pour que puisse se produire une ionisation des atomes. Il est clair que si le champ appliqué est faible, la largeur de la barrière sera grande et sa transparence très petite.

On peut mettre en évidence l'effet d'auto-ionisation de la manière suivante: supposons que nous ayons repéré une raie spectrale déterminée par une transition électronique de l'état E' à l'état E_0 (fig. 82). A mesure qu'on augmente l'intensité du champ électrique appliqué, cette raie se déplace (effet Stark) et si l'intensité devient suffisamment forte pour que la transparence de la barrière devienne grande, l'électron se trouvant à l'état E' aura plutôt tendance à s'échapper de l'atome en traversant la barrière (ionisation) qu'à retomber à l'état inférieur (E_0) avec émission de lumière. Par suite l'intensité de la raie spectrale ira en diminuant jusqu'à sa disparition complète. Cet effet peut s'observer sur les raies de la série de Balmer de l'hydrogène atomique [1]).

Pour mettre en évidence l'influence de l'intensité du champ électrique appliqué sur le processus d'auto-ionisation, on aménage l'expérience de façon que les différentes composantes de la raie spectrale soient déterminées par l'émission de lumière par des atomes se trouvant soumis à l'action de champs de différentes intensités. Le volume de gaz luminescent est placé dans un champ électrique dont l'intensité croît dans une direction parallèle à la fente du spectroscope (jusqu'à un maximum, au-delà duquel il décroît). La photographie de la fig. 53 illustre les résultats d'une telle expérience. Les lettres $\beta, \gamma, \delta, \varepsilon, \zeta$ indiquent les différentes raies de la série de Balmer (H_β désigne la transition $n = 4 \rightarrow n = 2$, H_γ la transition $n = 5 \rightarrow n = 2$, H_δ la transition $n = 6 \rightarrow n = 2$ et H_ε $n = 7 \rightarrow n = 2$). L'intensité du champ électrique croît de bas en haut. Les raies apparaissant en blanc sur la photographie sont les raies correspondant à une seule et même intensité de champ. L'examen de la photographie montre qu'au début les raies commencent à éclater, le taux d'éclatement croissant avec l'intensité (l'éclatement de la raie H_β permet de bien discerner les raies correspondant à l'intensité maximum). Pour une certaine valeur de l'intensité du champ appliqué la raie spectrale disparaît.

La comparaison du comportement des raies $\beta, \gamma, \delta, \varepsilon$ montre qu'elles disparaissent dans l'ordre $\varepsilon, \delta, \gamma$ (la raie β ne s'estompe pas entièrement dans les champs utilisés). Cet ordre correspond à l'accroissement de l'énergie de l'état excité. Il ressort de la fig. 82 que plus l'énergie de l'électron est grande, plus se trouvent réduites la largeur et la hauteur de la barrière de potentiel, autrement dit plus cette barrière est transpa-

[1]) Notons qu'il est difficile dans ce cas de déterminer le nombre d'électrons arrachés aux atomes par le champ appliqué, car dans les conditions d'une décharge gazeuse il est difficile de préciser à quelles causes on doit attribuer la croissance du courant électronique.

rente. Nous voyons ainsi que l'ordre dans lequel s'estompent les raies spectrales correspond bien à notre interprétation du phénomène basée sur la notion de l'effet tunnel. La disparition des composantes rouges des raies dissociées se produisant avant celle des composantes violettes se laisse également interpréter en procédant à une étude plus poussée des fonctions d'onde de l'électron. Les états qui correspondent aux raies déplacées vers le rouge se caractérisent par ce que l'intensité du nuage électronique est plus forte à proximité de la barrière que celle des états correspondant aux composantes violettes. Ce fait favorise l'ionisation.

Nous allons formuler d'une manière plus concrète les conditions qui doivent être réunies pour qu'une raie spectrale disparaisse en présence d'un champ électrique. Soit $1/\tau$ (τ est la durée de vie à l'état excité) la probabilité de transition de l'électron à l'état de plus faible énergie. La durée de vie de l'électron dans l'état excité $\tau \approx 10^{-8}$ s. La probabilité de transition par seconde à l'état de plus faible énergie vaut $1/\tau$. D'autre part la probabilité de l'effet tunnel (de l'ionisation) sera égale comme dans le calcul de la désintégration radioactive au nombre d'impacts de l'électron sur la paroi de la barrière de potentiel par seconde, multiplié par le coefficient de transparence D. L'ordre de grandeur du nombre d'impacts électronique est $v/2r_0$, v étant la vitesse des électrons et r_0 le rayon de la barrière de potentiel, qui est approximativement égal au rayon a de l'orbite électronique. La vitesse est de l'ordre de $v = \sqrt{\frac{2|E|}{\mu}}$, $|E|$ étant l'énergie et μ la masse de l'électron.

Par conséquent

$$\frac{v}{2r_0} = \sqrt{\frac{e^2}{\mu a^3}} \approx 10^{16}\ \mathrm{s}^{-1} \qquad (101.2)$$

$\left(\text{puisque } E = -\frac{e^2}{2a},\ a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}\right)$. Il en résulte que la probabilité d'auto-ionisation vaut $10^{16}\,D\ \mathrm{s}^{-1}$. Pour que l'auto-ionisation soit le processus dominant (ce qui est la condition de la disparition de la raie spectrale considérée) il faut que $1/\tau < D\cdot 10^{16}$, ou $D > 10^{-8}$.

La théorie quantitative de l'auto-ionisation est en bon accord avec l'expérience [1]).

[1]) H. Bethe, E. Salpiter, *Quantum mechanics of one and two-electron atoms*, Berlin, Springer Verlag, 1957.

CHAPITRE XVII

PROBLÈME DE PLUSIEURS CORPS

§ 102. Remarques générales sur le problème de plusieurs corps

On peut étendre les lois de la mécanique quantique décrivant le comportement d'une seule particule au cas où on a à considérer le mouvement de plusieurs particules. Il suffit pour cela de procéder à l'instar de la mécanique classique et de considérer le système à N particules comme une seule particule ayant $3N$ degrés de liberté (compte non tenu du spin des particules: si on en tient compte on aura $4N$ degrés de liberté). Ainsi tous les principes généraux de la mécanique quantique applicables aux systèmes possédant plusieurs degrés de liberté peuvent être immédiatement étendus à l'étude de systèmes comportant N particules. On devra cependant tenir compte de certaines particularités propres aux systèmes comportant N particules et que l'on doit étudier tout spécialement.

Les particularités les plus importantes se dégagent en considérant les systèmes composés de particules identiques. Nous aurons à les étudier de manière détaillée dans ce qui suit. Les propriétés des systèmes composés de particules identiques constituent un des chapitres les plus importants de la mécanique quantique. Nous reporterons cependant à plus tard l'étude de ces particularités du système de particules identiques pour étudier d'abord certains problèmes communs à tous les systèmes de particules.

Tout d'abord nous devons savoir si tout ensemble de particules peut être assimilé à un système mécanique possédant un nombre de degrés de liberté correspondant au nombre de particules. A cette question on ne peut répondre que par la négative. On ne peut assimiler un système constitué par plusieurs particules de coordonnées $x_1y_1z_1$, $x_2y_2z_2, \ldots, x_N y_N z_N$ à un système mécanique possédant $3N$ degrés de liberté que s'il n'existe pas entre ces particules de forces retardées (ou encore si ces forces sont traitées en approximation). Cela signifie que toutes les forces d'interactions existantes ne doivent dépendre que des valeurs instantanées des grandeurs mécaniques caractérisant les particules (par exemple, de leurs coordonnées et de leurs vitesses à un instant donné), et doivent donc être indépendantes des valeurs que possédaient ces grandeurs à un instant antérieur, comme cela se produit dans le cas de forces retardées. Cette condition n'est pas seulement imposée par la mécanique quantique, puisqu'elle existe également en mécanique classique.

Explicitons cette condition en prenant pour exemple les forces d'interactions de nature électromagnétique. Désignons par r_{jk} la distance séparant la particule j de la particule k. Le temps requis pour qu'une perturbation électromagnétique se propage d'une particule à l'autre sera égal à $\tau = r_{jk}/c$, c étant la vitesse de la lumière. On ne peut considérer que les forces d'interaction qui se manifestent sont instantanées que si durant le temps τ la distance de séparation des particules ne s'est modifiée que faiblement. Si v_{jk} représente la vitesse relative des particules le long de r_{jk}, la variation que subit r_{jk} durant le temps τ est égale à $\Delta r_{jk} = v_{jk}\tau = \frac{v_{jk} \cdot r_{jk}}{c}$ de sorte que la condition qui nous importe s'exprime par

$$\frac{v_{jk} \cdot r_{jk}}{c} \ll r_{jk} \quad \text{ou} \quad v_{jk} \ll c.$$

Les vitesses de déplacement des particules l'une par rapport à l'autre doivent donc être notablement plus petites que la vitesse de la lumière c. Il s'ensuit que cette condition sera toujours remplie tant que l'on reste dans le domaine des vitesses non relativistes.

Si par contre $v \sim c$, nous devrions tenir compte non seulement des effets relativistes et quantiques, mais encore associer aux équations caractérisant les propriétés mécaniques des particules les équations du champ électromagnétique régissant la propagation des interactions entre les particules.

Toutes ces questions se situent en dehors du cadre du présent ouvrage et ne sont pas encore résolues d'une façon générale par la théorie moderne [1]).

Mais tant que $v \ll c$, nous pouvons assimiler la mécanique quantique d'un système de particules à celle d'une seule particule possédant un grand nombre de degrés de liberté.

Considérons un système de N particules de coordonnées $x_k y_k z_k$ ($k = 1, 2, 3, \ldots, N$) et de masses m_k; la fonction d'onde ψ dépendra dans ce cas, comme il est usuel, des coordonnées de tous les degrés de liberté du système, ainsi que du temps t, et sera donc fonction de $3N + 1$ arguments [2]):

$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_k, y_k, z_k, \ldots, x_N, y_N, z_N, t). \qquad (102.1)$$

Cette fonction est donc définie dans un espace à $3N$ dimensions, appelé espace de configuration du système. L'appellation de cet espace fictif vient de ce que la spécification des coordonnées d'un

[1]) Voir à ce sujet: W. Heitler, *The quantum theory of radiation*, Oxford, 1954; P. A. M. Dirac, *Principes de mécanique quantique*, Oxford, 1958; G. Wentzel, *Introduction à la mécanique quantique des champs d'ondes*, et surtout A. Akhiezer et V. Berestezki, *Electronique quantique*, M., 1969 (en russe).

[2]) Pour ne pas encore compliquer le problème, nous négligerons ici le spin des particules.

point de cet espace correspond à celle des trois coordonnées (x_k, y_k, z_k) de toutes les particules ($k = 1, 2, 3, \ldots, N$) du système, et par conséquent à la définition de la position de toutes les particules du système dans un espace à trois dimensions, donc de la configuration du système. Tout point de l'espace de configuration caractérisé par $3N$ coordonnées (x_1, y_1, $z_1, \ldots, x_N$, y_N, z_N) est dit point r e p r é s e n t a t i f du système.

Désignons par $d\Omega$ un élément de volume infiniment petit de l'espace de configuration

$$d\Omega = dx_1\, dy_1\, dz_1 \ldots dx_k\, dy_k\, dz_k \ldots dx_N\, dy_N\, dz_N. \qquad (102.2)$$

La probabilité w de ce que le point représentatif se trouve à l'intérieur de l'élément de volume $d\Omega$ de l'espace de configuration à l'instant t, donc la probabilité d'une telle configuration du système à l'instant t que les coordonnées d'une première particule sont comprises entre x_1 et $x_1 + dx_1$, y_1 et $y_1 + dy_1$, z_1 et $z_1 + dz_1$, et de la k-ième particule entre x_k et $x_k + dx_k$, y_k et $y_k + dy_k$, z_k et $z_k + dz_k$, est donnée par

$$w\,(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_k, y_k, z_k, \ldots, x_N, y_N, z_N, t)\, d\Omega = \psi^* \psi\, d\Omega. \qquad (102.3)$$

En plus de l'élément de volume (102.2) nous prendrons encore en considération des éléments de volume de différents sous-espaces tels que $d\Omega_k$, $d\Omega_{kj}, \ldots$, etc., qui sont définis par les formules suivantes

$$d\Omega = dx_k\, dy_k\, dz_k\, d\Omega_k, \qquad (102.4)$$

$$d\Omega = dx_k\, dy_k\, dz_k\, dx_j\, dy_j\, dz_j\, d\Omega_{kj}, \text{ etc.} \qquad (102.4')$$

L'intégration de (102.3) par rapport aux coordonnées de toutes les particules sauf la k-ième, donc par rapport à $d\Omega_k$ nous fournit la probabilité de ce que les coordonnées de la k-ième particule se trouvent comprises entre x_k, $x_k + dx_k$, y_k, $y_k + dy_k$, z_k, $z_k + dz_k$, quelles que soient les positions de toutes les autres particules, ce qui revient à dire que nous déterminons ainsi la probabilité de présence de la k-ième particule en une position spatiale donnée. Si nous désignons cette probabilité par $w\,(x_k, y_k, z_k, t)$ nous pouvons écrire:

$$w\,(x_k, y_k, z_k, t)\, dx_k\, dy_k\, dz_k = dx_k\, dy_k\, dz_k \int \psi^* \psi d\Omega_k. \qquad (102.5)$$

De même la quantité

$$w\,(x_k, y_k, z_k, x_j, y_j, z_j, t)\, dx_k\, dy_k\, dz_k\, dx_j\, dy_j\, dz_j =$$
$$= dx_k\, dy_k\, dz_k\, dx_j\, dy_j\, dz_j \int \psi^* \psi\, d\Omega_{kj} \qquad (102.5')$$

représente la probabilité de ce que la k-ième particule se trouve à proximité du point $x_k y_k z_k$ et la j-ième particule se trouve au même instant à proximité du point $x_j y_j z_j$. Ceci montre que, connaissant la fonction d'onde ψ définie par rapport à l'espace de configuration, nous pouvons déterminer à l'aide de (102.3) la probabilité d'occurrence d'une certaine

répartition du système, à l'aide de (102.5) la probabilité de présence en un point donné de n'importe quelle particule et à l'aide de (102.5') la probabilité de présence en deux points donnés de deux particules, et ainsi de suite. En utilisant les formules générales de la mécanique quantique, la décomposition de ψ suivant les fonctions propres de l'opérateur concerné, on arrive à calculer les probabilités de trouver une certaine valeur de n'importe quelle grandeur mécanique.

Nous supposerons que la fonction d'onde $\psi(x_1, \ldots, z_N, t)$ satisfait, tout comme la fonction d'onde d'une seule particule, à l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\,\psi, \tag{102.6}$$

$\hat{H}$ représentant ici le hamiltonien d'un système de particules. Par analogie avec la fonction hamiltonienne de la mécanique classique d'un système de N particules de masses $m_1, \ldots, m_k, \ldots, m_N$

$$H = \sum_{k=1}^{N} \left[\frac{\mathbf{p}_k^2}{2m_k} + U_k(x_k, y_k, z_k, t) \right] + \sum_{k \neq j=1}^{N} U_{kj}(x_k, y_k, z_k, x_j, y_j, z_j),$$

où $U_k(x_k, y_k, z_k, t)$ est la fonction de force de la k-ième particule soumise à l'action d'un champ extérieur, et $U_{kj}(x_k, \ldots, z_j)$ est l'énergie d'interaction de la k-ième et de la j-ième particules; le hamiltonien $\hat{H}$ figurant dans (102.6) s'écrit sous la forme:

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^{N} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 + U_k(x_k, y_k, z_k, t) \right] + \\ + \sum_{k \neq j=1}^{N} U_{kj}(x_k, y_k, z_k, x_j, y_j, z_j), \tag{102.6'}$$

où

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2}.$$

Il est entendu que ce hamiltonien n'est rien d'autre qu'une généralisation du hamiltonien d'une seule particule [1]).

On peut tirer de l'équation (102.6) l'équation de continuité pour la probabilité w définie par rapport à l'espace de configuration. Il suffit pour cela de multiplier (102.6) par ψ^* et de soustraire du produit obtenu la quantité conjuguée. Compte tenu de l'expression (102.6') du hamiltonien, on obtient alors

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(\psi^* \psi) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k} (\psi^* \nabla_k^2 \psi - \psi \nabla_k^2 \psi^*).$$

[1]) On pourrait écrire le hamiltonien correspondant au cas où le système est soumis à l'action d'un champ magnétique, et où l'on tient compte du spin. Il serait égal à la somme des hamiltoniens des différentes particules, avec en plus des termes caractérisant des interactions mutuelles des particules.

En posant

$$\mathbf{J}_k = \frac{i\hbar}{2\,m_k}\,(\psi\nabla_k\psi^* - \psi^*\nabla_k\psi), \tag{102.7}$$

où ∇_k est un opérateur dont les projections sont $\frac{\partial}{\partial x_k}$, $\frac{\partial}{\partial y_k}$, $\frac{\partial}{\partial z_k}$, nous pouvons écrire la formule que nous venons d'obtenir sous la forme suivante

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \sum_{k=1}^{N} \operatorname{div}_k \mathbf{J}_k = 0. \tag{102.8}$$

Cette équation montre que la variation de la probabilité d'une certaine configuration w est déterminée par le flux de cette probabilité. $\mathbf{J}_k$ est une fonction des coordonnées de toutes les particules (ainsi que du temps) et exprime la densité de courant déterminé par le mouvement de la k-ième particule, les coordonnées de $(N-1)$ autres particules restant invariables. Pour calculer la densité de courant $\mathbf{j}_k$ de la particule k pour n'importe quelle répartition de toutes les autres particules, on intègre (102.7) par rapport à toutes les coordonnées à l'exclusion de celles de la k-ième particule:

$$\mathbf{j}_k(x_k, y_k, z_k, t) = \int \mathbf{J}_k(x_1, \ldots, x_k, y_k, z_k, \ldots, z_N, t)\, d\Omega_k. \tag{102.9}$$

Ce courant satisfait lui aussi à l'équation de continuité, mais dans un espace à trois dimensions. Intégrons en effet (102.8) par rapport à $d\Omega_k$:

$$\int \frac{\partial}{\partial t} w(x_1, \ldots, z_N, t)\, d\Omega_k =$$

$$= \frac{\partial}{\partial t}\int w(x_1, \ldots, z_N, t)\, d\Omega_k = \frac{\partial}{\partial t} w(x_k, y_k, z_k, t).$$

D'autre part nous pouvons écrire

$$\sum_{k'=1}^{N}\int \operatorname{div}_{k'} \mathbf{J}_{k'}\, d\Omega_k = \int \operatorname{div}_k \mathbf{J}_k\, d\Omega_k + \sum_{k'\neq k}^{N}\int \operatorname{div}_{k'} \mathbf{J}_{k'}\, d\Omega_k.$$

Or comme $d\Omega_k$ incorpore les coordonnées de toutes les particules sauf la k-ième (cf. (102.4)), les intégrales de la forme $\int \operatorname{div}_{k'} \mathbf{J}_{k'}\, d\Omega_k$ peuvent être transformées en des intégrales de surface, qui seront égales à zéro si ψ s'annule à l'infini. Par contre dans l'intégrale $\int \operatorname{div}_k \mathbf{J}_k d\Omega_k$ la différentiation et l'intégration s'effectuent par rapport à des variables différentes, ce qui fait que l'on a

$$\int \operatorname{div}_k \mathbf{J}_k d\Omega_k = \operatorname{div}_k \int \mathbf{J}_k d\Omega_k = \operatorname{div}_k \mathbf{j}_k.$$

Nous arrivons ainsi à la loi de conservation pour chacune des particules

$$\frac{\partial w(x_k y_k z_k, t)}{\partial t} + \operatorname{div}_k \mathbf{j}_k (x_k y_k z_k, t) = 0, \tag{102.10}$$

exprimée cette fois dans l'espace tridimensionnel (x_k, y_k, z_k).

§ 103. Loi de conservation de l'impulsion totale d'un système de microparticules

Il est bien connu en mécanique classique que l'impulsion totale d'un système de particules, qui ne sont soumises qu'à l'action de forces internes, est constante. Le centre de gravité du système se meut alors par inertie de façon uniforme suivant une trajectoire rectiligne. Si le système est soumis à des forces externes, la variation par unité de temps de l'impulsion totale est égale à la résultante de toutes les forces externes agissant sur les particules du système. Nous allons montrer que ces résultats de la mécanique classique restent valables en mécanique quantique. Pour ce faire, commençons par définir l'opérateur impulsion totale $\hat{\boldsymbol{P}}$ de toutes les particules du système. Par opérateur impulsion totale de tout le système de particules nous entendrons la somme des opérateurs impulsion $\hat{\boldsymbol{P}}_k$ de toutes les particules, $k = 1, 2, 3, \ldots, N$:

$$\hat{\boldsymbol{P}} = \sum_{k=1}^{N} \hat{\boldsymbol{P}}_k = -i\hbar \sum_{k=1}^{N} \nabla_k. \tag{103.1}$$

Calculons l'opérateur de la dérivée par rapport au temps de l'impulsion $\hat{\boldsymbol{P}}$. D'après les formules générales de la mécanique quantique nous avons

$$\frac{d\hat{\boldsymbol{P}}}{dt} = \frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{\boldsymbol{P}} - \hat{\boldsymbol{P}}\hat{H}). \tag{103.2}$$

En y portant $\hat{H}$ de (102.6′) et en remarquant que $\hat{\boldsymbol{P}}$ est commutatif avec l'opérateur énergie cinétique des particules $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{k=1}^{N}\frac{1}{m_k}\nabla_k^2$, nous obtenons

$$\frac{d\hat{\boldsymbol{P}}}{dt} = \left\{\left(\sum_{k=1}^{N} U_k + \sum_{k\neq j=1}^{N} U_{kj}\right)\left(\sum_{k=1}^{N}\nabla_k\right) - \right.$$
$$\left. -\left(\sum_{k=1}^{N}\nabla_k\right)\left(\sum_{k=1}^{k} U_k + \sum_{k\neq j=1}^{N} U_{kj}\right)\right\}. \tag{103.2′}$$

On remarque encore que

$$U_k\left(\sum_{k=1}^{N}\nabla_k\right) - \left(\sum_{k=1}^{N}\nabla_k\right)U_k = -\nabla_k U_k. \tag{103.3}$$

Calculons maintenant la permutation de l'opérateur $\sum_{k=1}^{N} \nabla_k$ et de l'énergie mutuelle des particules $\sum_{k\neq j}' U_{kj}$. Nous supposerons que les forces agissant entre les particules ne dépendent que des distances de séparation r_{kj} entre les particules, de sorte que $U_{kj} = U_{kj}(r_{kj})$. Dans ces conditions ne peuvent agir sur U_{kj} que les équations $\nabla_{k'}$ figurant dans la somme $\sum_{k=1}^{N} \nabla_k$ pour lesquels $k' = k$ ou $k' = j$; autrement dit n'agit sur U_{kj} que le couple d'opérateurs $\nabla_k + \nabla_j$. Nous avons donc

$$U_{kj}(\nabla_k + \nabla_j) - (\nabla_k + \nabla_j)\, U_{kj} = -\nabla_k U_{kj} - \nabla_j U_{kj}, \qquad (103.4)$$

mais comme

$$\nabla_k U_{kj} = \frac{dU_{kj}}{dr_{kj}} \nabla_k r_{kj} = \frac{dU_{kj}}{dr_{kj}} \cdot \frac{\mathbf{r}_{kj}}{r_{kj}}, \quad \nabla_j U_{kj} = \frac{dU_{kj}}{dr_{kj}} \nabla_j r_{kj} =$$
$$= -\frac{dU_{kj}}{dr_{kj}} \cdot \frac{\mathbf{r}_{kj}}{r_{kj}},$$

on doit avoir

$$\nabla_k U_{kj} + \nabla_j U_{kj} = 0. \qquad (103.5)$$

Cette dernière égalité exprime la *loi d'action et de réaction.* Il en découle que la permutation des opérateurs (103.4) a pour résultat une valeur nulle.

On obtient donc

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = -\sum_{k=1}^{N} \nabla_k U_k(x_k, y_k, z_k, t), \qquad (103.6)$$

ce qui signifie que l'opérateur de la dérivée par rapport au temps de l'impulsion totale est égal à l'opérateur de la force résultante exercée sur le système par les champs extérieurs.

Ce théorème est en tout point analogue au théorème de la mécanique classique concernant le mouvement du centre de gravité d'un système de particules. La seule différence réside en ce qu'en mécanique quantique ce théorème concerne non pas les grandeurs mécaniques elles-mêmes, mais les opérateurs qui les représentent et se rapporte donc à des valeurs moyennes.

En l'absence de forces extérieures ($U_k = C$), il s'ensuit de (103.6) que

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = 0. \qquad (103.7)$$

Cette égalité exprime le fait qu'*en l'absence de forces extérieures l'impulsion totale d'un système de particules qui sont en interaction entre elles se conserve.*

Notons que l'égalité (103.7) se rapportant à des opérateurs exprime les propriétés suivantes: 1) la valeur moyenne de l'impulsion totale reste constante dans le temps, 2) les probabilités $w(\mathbf{P}')$ de trouver une valeur donnée de $\mathbf{P}'$ restent elles aussi invariables.

§ 104. Mouvement du centre de masse d'un système de microparticules

Nous allons démontrer un théorème de grande importance pour les applications pratiques établissant que le mouvement du centre de masse du système est indépendant des mouvements relatifs des particules constituant le système. Nous commencerons par transformer le hamiltonien $\hat{H}$ d'un système de particules qui ne sont soumises qu'à l'action de forces internes, en le ramenant à de nouvelles coordonnés: aux coordonnées du centre de masse du système X, Y, Z et aux $3N-3$ coordonées relatives:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2}\hat{D} + \hat{W}, \tag{104.1}$$

$$\hat{D} = \sum_{k=1} \frac{1}{m_k}\nabla_k^2 \quad \text{et} \quad \hat{W} = \sum_{k \neq j=1}^{N} U_{kj}(r_{kj}). \tag{104.2}$$

Il est commode d'utiliser ici les c o o r d o n n é e s dites d e J a c o b i que l'on définit comme suit:

$$\left.\begin{aligned}
\xi_1 &= \frac{m_1 x_1}{m_1} - x_2 = x_1 - x_2,\\
\xi_2 &= \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} - x_3,\\
&\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\\
\xi_j &= \frac{m_1 x_1 + \ldots + m_j x_j}{m_1 + m_2 + \ldots + m_j} - x_{j+1},\\
&\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\\
\xi_N &= \frac{m_1 x_1 + \ldots + m_N x_N}{m_1 + \ldots + m_N} = X.
\end{aligned}\right\} \tag{104.3}$$

Pour les axes OY et OZ on utilise des formules en tout point identiques:

$$\left.\begin{aligned}
\eta_j &= \frac{m_1 x_1 + \ldots + m_j y_j}{m_1 + \ldots + m_j} - y_{j+1}, \quad \eta_N = Y,\\
\zeta_j &= \frac{m_1 z_1 + \ldots + m_j z_j}{m_1 + \ldots + m_j} - z_{j+1}, \quad \zeta_N = Z.
\end{aligned}\right| \tag{104.3'}$$

Ces formules représentent une généralisation des formules usuelles pour les coordonnées du centre de masse et des coordonnées relatives de deux particules. Les coordonnées de Jacobi sont mutuellement orthogonales.

En appliquant les règles usuelles de passage de la différentiation par rapport à un groupe de variables à la différentiation par rapport à un groupe d'autres variables on démontre que[1]):

$$\hat{D} = \frac{1}{M} \nabla^2 + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{\mu_j} \nabla_j^2, \tag{104.4}$$

où

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial \xi_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_N^2} = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}, \tag{104.5}$$

$$\nabla_j^2 = \frac{\partial^2}{\partial \xi_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_j^2}, \tag{104.6}$$

M est la masse du système tout entier, et μ_j la masse réduite du centre de masse des j premières particules et de la $(j+1)$-ième:

$$M = \sum_{k=1}^{N} m_k, \tag{104.7}$$

$$\frac{1}{\mu_j} = \frac{1}{\sum_{k=1}^{j} m_k} + \frac{1}{m_{j+1}} \tag{104.8}$$

et

$$\sum_{k=1}^{N} \frac{\partial}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial \xi_N} = \frac{\partial}{\partial X}. \tag{104.9}$$

Il s'ensuit de ces formules que le hamiltonien (104.1) peut s'écrire sous la forme

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 - \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\hbar^2}{2\mu_j} \nabla_j^2 + W(\xi_1, \ldots, \xi_{N-1}, \eta_1, \ldots, \eta_{N-1}, \zeta_1, \ldots, \zeta_{N-1}). \tag{104.10}$$

L'opérateur

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) \tag{104.11}$$

est l'*opérateur de l'énergie cinétique du centre de masse du système*, et l'opérateur

$$\hat{T}_i = -\sum_{j=1}^{N-1} \frac{\hbar^2}{2\mu_j} \hat{\nabla}_j^2 \tag{104.12}$$

---

[1]) Voir annexe XI.

est l'*opérateur de l'énergie cinétique du mouvement relatif des particules.* On remarquera que les coordonnées du centre de masse ne figurent pas dans la formule de l'énergie d'interaction W. En transformant $\xi_1, \ldots$ $\ldots, \xi_{N-1}, \eta_1, \ldots, \eta_{N-1}, \zeta_1, \ldots, \zeta_{N-1}$ à de nouvelles coordonnées relatives $q_1, q_2, \ldots, q_{3N-3}$, nous ne modifierons pas l'opérateur $\hat{T}$. On peut donc généralement écrire à la place de (102.6′)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2 + \hat{H}_i(q_1, q_2, \ldots, q_{3N-3}), \tag{104.13}$$

où $\hat{H}_i$ est le *hamiltonien du mouvement relatif*; il ne renferme plus les coordonnées du centre de masse. A l'aide de (104.9) et de (103.1) on obtient une nouvelle expression de l'opérateur impulsion totale

$$\hat{P}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial X}, \quad \hat{P}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial Y}, \quad \hat{P}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial Z}. \tag{104.14}$$

Nous considérerons que la fonction d'onde Ψ est fonction des coordonnées X, Y, Z du centre de masse ainsi que des coordonnées relatives $q_1, q_2, \ldots, q_{3N-3}$. L'équation de Schrödinger où figure le hamiltonien (104.13) admet une séparation de variables à condition de poser que

$$\Psi(X, Y, Z, q_1, q_2, \ldots, q_{3N-3}, t) = \\ = \Phi(X, Y, Z, t)\,\psi(q_1, q_2, \ldots, q_{3N-3}, t). \tag{104.15}$$

En portant (104.15) dans l'équation de Schrödinger nous obtenons

$$i\hbar\frac{\partial\Phi}{\partial t}\psi + i\hbar\Phi\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\psi\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2\Phi + \Phi\hat{H}_i\psi. \tag{104.16}$$

En divisant tous les termes de cette dernière équation par $\Phi\psi$ et en identifiant séparément les termes renfermant X, Y, Z et $q_1, q_2, \ldots, q_{3N-3}$, nous arrivons à deux équations

$$i\hbar\frac{\partial\Phi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2\Phi, \tag{104.17}$$

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}_i\psi. \tag{104.18}$$

La première de ces équations se rapporte au *mouvement du centre de masse* et la seconde au *mouvement relatif*. Nous pouvons constater que la première équation décrit le mouvement d'une particule libre de masse M, ce qui signifie qu'en l'absence de forces extérieures le centre de masse se meut comme un point matériel libre. La solution particulière la plus simple qui soit de l'équation (104.17) est l'onde de De Broglie

$$\Phi(X, Y, Z, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{\frac{i}{\hbar}(Et - P_x X - P_y Y - P_z Z)}. \tag{104.19}$$

Il s'ensuit de (104.14) que cette solution représente en même temps la fonction propre de l'opérateur de l'impulsion totale $\hat{P}_x$, $\hat{P}_y$, $\hat{P}_z$ correspondant aux valeurs propres P_x, P_y, P_z. E est la valeur propre de l'énergie cinétique du mouvement du centre de masse du système,

$$E = \frac{1}{2M}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2).$$

Il s'ensuit de (104.19) que la longueur d'onde λ de ces ondes est égale, comme dans le cas d'une particule élémentaire, à:

$$\lambda = \frac{2\pi h}{P} = \frac{2\pi h}{MV}, \quad P = \sqrt{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}, \tag{104.20}$$

V étant la vitesse de groupe du mouvement du centre de masse.

Ce résultat est important puisqu'il met bien en relief le fait que les ondes de De Broglie ne sont pas des oscillations dépendant de la nature (notamment de la structure) des particules, mais exprime dans le domaine quantique la loi générale du mouvement de particules libres, ainsi que la loi générale du mouvement du centre de masse d'un système qui n'est pas soumis à l'action de forces extérieures.

§ 105. Loi de conservation du moment cinétique d'un système de microparticules

Soit un système composé de N particules. Désignons par $\hat{M}_x^k$, $\hat{M}_y^k$, $\hat{M}_z^k$ les opérateurs des projections du moment cinétique de la k-ième particule sur les axes de coordonnées

$$\hat{M}_x^k = -ih\left(y_k \frac{\partial}{\partial z_k} - z_k \frac{\partial}{\partial y_k}\right), \tag{105.1}$$

$$\hat{M}_y^k = -ih\left(z_z \frac{\partial}{\partial x_k} - x_k \frac{\partial}{\partial z_k}\right), \tag{105.1'}$$

$$\hat{M}_z^k = -ih\left(x_k \frac{\partial}{\partial y_k} - y_k \frac{\partial}{\partial x_k}\right), \tag{105.1''}$$

x_k, y_k et z_k étant les coordonnées de la k-ième particule.

Nous définissons les opérateurs $\hat{M}_x$, $\hat{M}_y$, $\hat{M}_z$ des projections du moment cinétique total du système de particules à l'aide des formules suivantes:

$$\hat{M}_x = \sum_{k=1}^{N} \hat{M}_x^k, \tag{105.2}$$

$$\hat{M}_y = \sum_{k=1}^{N} \hat{M}_y^k, \tag{105.2'}$$

$$\hat{M}_z = \sum_{k=1}^{N} \hat{M}_z^k. \tag{105.2''}$$

Nous nous proposons de démontrer que l'opérateur de la dérivée par rapport au temps du moment cinétique est égal au moment des forces agissant sur le système (ou plus exactement à l'opérateur du moment de ces forces). Conformément à la définition générale de la dérivée d'un opérateur nous avons

$$\frac{d\hat{M}_x}{dt} = \frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{M}_x - \hat{M}_x\hat{H}). \tag{105.3}$$

D'après (102.6′) le hamiltonien $\hat{H}$ est égal à

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m_k}\nabla_k^2 + U_k\right) + \sum_{k\neq j=1}^{N} U_{kj}. \tag{105.4}$$

Calculons maintenant la commutation des opérateurs figurant dans (105.3); on remarquera que chaque composante $\hat{M}_x^k$ de l'opérateur $\hat{M}_x$ n'agit que sur les termes de l'expression de $\hat{H}$ qui renferment les coordonnées de la k-ième particule.

Les opérateurs ∇_k^2 sont commutatifs avec l'opérateur $\hat{M}_x^k$. Nous savons en effet que l'opérateur de l'énergie cinétique peut être présenté sous la forme

$$-\frac{\hbar^2}{2m_k}\nabla_k^2 = \hat{T}_{r_k} + \frac{(\hat{\mathbf{M}}^k)^2}{2m_k r_k^2}, \tag{105.5}$$

où $\hat{T}_{r_k}$ est l'opérateur de la partie de l'énergie cinétique qui correspond au déplacement de la particule le long du rayon vecteur $\mathbf{r}_k$, et $(\hat{\mathbf{M}}^k)^2$ le carré du moment cinétique de la k-ième particule. Comme $\hat{\mathbf{M}}_x^k$ commute aussi avec $\hat{T}_{r_k}$ et avec $(\hat{\mathbf{M}}^k)^2$, il commute aussi avec $-\frac{\hbar^2}{2m_k}\nabla_k^2$.

Calculons le commutateur de $\hat{M}_x^k$ et de U_k. Nous avons

$$U_k\hat{M}_x^k - \hat{M}_x^k U_k = -i\hbar\left\{U_k\left(y_k\frac{\partial}{\partial z_k} - z_k\frac{\partial}{\partial y_k}\right) - \left(y_k\frac{\partial}{\partial z_k} - z_k\frac{\partial}{\partial y_k}\right)U_k\right\} =$$
$$= i\hbar\left(y_k\frac{\partial U_k}{\partial z_k} - z_k\frac{\partial U_k}{\partial y_k}\right). \tag{105.6}$$

Calculons d'autre part la commutation

$$U_{kj}\hat{M}_x^k - \hat{M}_x^k U_{kj} =$$
$$= i\hbar\left(y_k\frac{\partial U_{kj}}{\partial z_k} - z_k\frac{\partial U_{kj}}{\partial y_k}\right) = i\hbar\frac{\partial U_{kj}}{\partial r_{kj}}\left(y_k\frac{z_k - z_j}{r_{kj}} - z_k\frac{y_k - y_j}{r_{kj}}\right) =$$
$$= i\hbar(z_k y_j - z_j y_k)\frac{\partial U_{kj}}{\partial r_{kj}}\frac{1}{r_{kj}}. \tag{105.7}$$

En portant (105.6) et (105.7) dans (105.3) nous obtenons

$$\frac{d\hat{M}_x}{dt} = -\sum_{k=1}^{N}\left(y_k\frac{\partial U_k}{\partial z_k} - z_k\frac{\partial U_k}{\partial y_k}\right) - \sum_{k\neq j=1}^{N}(z_k y_j - y_k z_j)\frac{\partial U_{kj}}{\partial r_{kj}}\frac{1}{r_{kj}}.$$

La deuxième somme est égale à zéro, comme on le constate en interchangeant les indices j et k. Nous obtenons donc

$$\frac{d\hat{M}_x}{dt} = -\sum_{k=1}^{N}\left(y_k \frac{\partial U_k}{\partial z_k} - z_k \frac{\partial U_k}{\partial y_k}\right). \tag{105.8}$$

L'expression figurant dans le second membre est l'opérateur de la projection sur l'axe OX de la somme des moments des forces extérieures appliquées au système considéré. En procédant comme ci-dessus nous obtenons de même

$$\frac{d\hat{M}_y}{dt} = -\sum_{k=1}^{N}\left(z_k \frac{dU_k}{\partial x_k} - x_k \frac{\partial U_k}{\partial z_k}\right), \tag{105.8'}$$

$$\frac{\partial\hat{M}_z}{dt} = -\sum_{k=1}^{N}\left(x_k \frac{\partial U_k}{\partial y_k} - y_k \frac{\partial U_k}{\partial x_k}\right). \tag{105.8''}$$

Nous avons démontré ainsi un théorème bien connu en mécanique classique: *la variation par unité de temps du moment cinétique est égale au moment des forces extérieures agissant sur le système.* En mécanique quantique ce théorème tout comme dans le cas du théorème relatif à l'impulsion totale, s'exprime, en termes d'opérateurs.

Dans le cas où le moment des forces extérieures serait nul, le moment cinétique total du système se conserve:

$$\frac{\partial\hat{M}_x}{dt} = \frac{d\hat{M}_y}{dt} = \frac{d\hat{M}_z}{dt} = 0. \tag{105.9}$$

Il en résulte qu'en l'absence de forces extérieures la valeur moyenne du moment cinétique $\overline{M_x}$, $\overline{M_y}$, $\overline{M_z}$, ainsi que les probabilités de trouver une valeur déterminée de l'une des projections de ce moment $w(M_x)$, $w(M_y)$, $w(M_z)$ sont invariables dans le temps.

Si on veut tenir compte du spin des particules, l'opérateur du moment cinétique total doit être calculé à l'aide des formules suivantes:

$$\hat{M}_x = \sum_{k=1}^{N}(\hat{M}_x^k + \hat{s}_x^k), \tag{105.10}$$

$$\hat{M}_y = \sum_{k=1}^{N}(\hat{M}_y^k + \hat{s}_y^k), \tag{105.10'}$$

$$\hat{M}_z = \sum_{k=1}^{N}(\hat{M}_z^k + \hat{s}_z^k), \tag{105.10''}$$

où $\hat{s}_x^k$, $\hat{s}_y^k$, $\hat{s}_z^k$ sont les opérateurs (matrices à deux lignes) des projections du moment mécanique propre de la k-ième particule. Le théorème de la conservation du moment cinétique total reste tout aussi valable dans ce dernier cas. S'il n'y a aucune force agissant sur le spin des particules la démonstration de ce théorème ne se distingue en rien de la démonstra-

tion que nous venons de donner, puisque dans ces conditions le hamiltonien du système commute avec tous les opérateurs $\hat{\mathbf{s}}^k$.

Puisque les opérateurs $\hat{M}_x^k$, $\hat{M}_y^k$, $\hat{M}_z^k$, $\hat{s}_x^k$, $\hat{s}_y^k$, $\hat{s}_z^k$ caractérisant différentes particules (k différents) commutent entre eux, il est facile d'obtenir à partir des règles connues de commutation des composantes du moment orbital (25.5) et des composantes du moment de spin (59.1), les règles de commutation régissant le moment cinétique total d'un système de particules

$$\hat{M}_x\hat{M}_y - \hat{M}_y\hat{M}_x = i\hbar\,\hat{M}_z, \tag{105.11}$$

$$\hat{M}_y\hat{M}_z - \hat{M}_z\hat{M}_y = i\hbar\,\hat{M}_x, \tag{105.11'}$$

$$\hat{M}_z\hat{M}_x - \hat{M}_x\hat{M}_z = i\hbar\,\hat{M}_y. \tag{105.11''}$$

$$\hat{\mathbf{M}}^2\hat{M}_x - \hat{M}_x\hat{\mathbf{M}}^2 = 0, \tag{105.12}$$

$$\hat{\mathbf{M}}^2\hat{M}_y - \hat{M}_y\hat{\mathbf{M}}^2 = 0, \tag{105.12'}$$

$$\hat{\mathbf{M}}^2\hat{M}_z - \hat{M}_z\hat{\mathbf{M}}^2 = 0, \tag{105.12''}$$

où $\hat{\mathbf{M}}^2$ est l'opérateur du carré du moment cinétique total

$$\hat{\mathbf{M}}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2. \tag{105.13}$$

Partant de ces règles on démontre ci-dessous que le moment cinétique total d'un système de particules est quantifié conformément aux formules

$$M^2 = \hbar^2 J(J+1), \tag{105.14}$$

$$M_z = \hbar m, \quad |m| \leqslant J, \tag{105.15}$$

J étant soit un nombre entier quelconque 0, 1, 2, 3, ..., soit un nombre demi-entier 1/2, 3/2, 5/2, ... suivant le nombre de particules et la valeur de leur spin. L'inégalité $|m| \leqslant J$ signifie que $m = J, J-1, J-2, \ldots, -J$. Autrement dit nous aurons à envisager $2J+1$ orientations quantiques du moment cinétique total, par rapport à une direction arbitrairement choisie (OZ).

Notons que puisque le spin de l'électron est toujours un nombre demi-entier (1/2), lorsque le nombre d'électrons est pair, J sera toujours un nombre entier, et lorsqu'il est impair, J sera lui aussi un nombre demi-entier.

Les projections (105.2), (105.2') et (105.2'') du moment cinétique total

$$\hat{\mathbf{M}}_L = \sum_{k=1}^{N} \hat{\mathbf{M}}^k \tag{105.16}$$

et du moment de spin total

$$\hat{\mathbf{M}}_s = \sum_{k=1}^{N} \hat{\mathbf{s}}^k \tag{105.17}$$

obéissent aux mêmes règles de commutation que celles qui s'appliquent aux projections du moment cinétique total. Ces grandeurs seront par conséquent quantifiées, conformément à des formules analogues

$$M_L^2 = \hbar^2 L(L+1), \quad L = 0, 1, 2, 3, \ldots, \tag{105.18}$$

$$M_{zL} = \hbar m_L, \quad |m_L| \leqslant L, \tag{105.19}$$

$$M_s^2 = \hbar^2 S(S+1), \quad S = 0, 1, 2, 3, \ldots, \text{ou } S = 1/2, 3/2, 5/2, \ldots, \tag{105.20}$$

$$M_{zs} = \hbar m_s, \quad |m_s| \leqslant S. \tag{105.21}$$

Lorsque le moment orbital total L et le moment de spin total S sont donnés, J peut assumer des valeurs différentes suivant les orientations relatives des vecteurs $\boldsymbol{M}_L$ et $\boldsymbol{M}_s$. Les résultats d'addition de ces moments sont illustrés par la fig. 48.

Il est évident que J peut assumer toutes les valeurs comprises entre $L+S$ correspondant au cas d'une orientation parallèle de M_L et de M_s jusqu'à $|L-S|$ correspondant à l'orientation antiparallèle de ces vecteurs:

$$J = L+S, |L+S-1|, |L+S-2|, \ldots, |L-S|. \tag{105.22}$$

Au total J peut prendre $(2S+1)$ valeurs différentes. Tous les états ayant les mêmes valeurs de L et de S constituent un multiplet, c.-à-d. un groupe de niveaux disposés côte à côte, ce qui est dû à la faiblesse de l'interaction entre les mouvements orbital et de spin (cf. § 65). La multiplicité (nombre de niveaux) est donc égale à $(2S+1)$.

Le moment total J du système, son moment orbital L et son moment de spin S sont utilisés pour noter les termes d'un atome pris dans son ensemble. De même que dans le cas d'un seul électron (cf. § 65) on désigne les termes pour lesquels $L = 0, 1, 2, 3, \ldots$ par les lettres $S, P, D, F, \ldots$ (mais en majuscule cette fois). Les indices placés à droite et en bas indiquent la valeur du moment total J et les indices placés à la gauche et en haut du symbole du terme caractérisent sa multiplicité, et donc le spin total de l'atome. Ainsi, par exemple, le symbole ${}^4F_{3/2}$ caractérise un terme pour lequel $L = 3$, $J = 3/2$, $S = 3/2$; le symbole ${}^6S_{5/2}$ caractérise un terme avec $L = 0$, $J = 5/2$, $S = 5/2$.

On démontre immédiatement la légitimité de la formule (105.15) en remarquant que les différents termes figurant dans la somme (105.10″) sont commutatifs entre eux et peuvent donc être simultanément ramenés à une forme diagonale; ceci revient à dire que la valeur propre de $\hat{M}_z$ est égale à la somme des valeurs propres de $\hat{M}_z^k + \hat{s}_z^k$. Mais comme les valeurs propres de ces dernières grandeurs sont égales à $\hbar m_k$, m_k étant un nombre entier ou demi-entier suivant la valeur du spin des particules, on peut écrire:

$$M_z = \sum_{k=1}^{N} \hbar m_k = \hbar m, \quad m = \sum_{k=1}^{N} m_k. \tag{105.23}$$

Pour pouvoir déterminer les valeurs propres de M^2, introduisons les opérateurs

$$\hat{A} = \hat{M}_x + i\hat{M}_y, \quad \hat{B} = \hat{M}_x - i\hat{M}_y.$$

A l'aide de (105.12) on obtient alors

$$\hat{A}\hat{M}_z - \hat{M}_z\hat{A} = -\hbar\hat{A}, \quad \hat{B}\hat{M}_z - \hat{M}_z\hat{B} = \hbar\hat{B}. \tag{105.24}$$

Ecrivons ces égalités sous forme d'un produit de matrices, en utilisant une représentation dans laquelle $\hat{M}_z$ est diagonal. Nous obtenons

$$\left.\begin{aligned} A_{m'm''}\hbar m'' - \hbar m' A_{m'm''} &= -\hbar A_{m'm''}, \\ B_{m'm''}\hbar m'' - \hbar m' B_{m'm''} &= \hbar B_{m'm''}, \end{aligned}\right\} \tag{105.25}$$

ce qui donne

$$A_{m'm''}(m'' - m' + 1) = 0, \quad B_{m'm''}(m'' - m' - 1) = 0. \tag{105.26}$$

Il en résulte que les seuls éléments des matrices $\hat{A}$ et $\hat{B}$ qui subsistent toujours sont $A_{m,m-1}$ et $B_{m,m+1}$. On peut exprimer l'opérateur du carré du moment cinétique total $\hat{M}^2$ en fonction des opérateurs $\hat{A}$ et $\hat{B}$ de deux manières différentes:

$$\hat{M}^2 = \hat{A}\hat{B} + \hat{M}_z^2 - \hbar\hat{M}_z, \tag{105.27}$$

$$\hat{M}^2 = \hat{B}\hat{A} + \hat{M}_z^2 + \hbar\hat{M}_z. \tag{105.27'}$$

Il vient alors

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{M}^2 + \frac{\hbar^2}{4} - \left(\hat{M}_z - \frac{\hbar}{2}\right)^2, \tag{105.28}$$

$$\hat{B}\hat{A} = \hat{M}^2 + \frac{\hbar^2}{4} - \left(\hat{M}_z + \frac{\hbar}{2}\right)^2. \tag{105.28'}$$

En prenant l'élément diagonal (m, m) de ces égalités on obtient

$$(\hat{A}\hat{B})_{mm} = A_{m,m-1}B_{m-1,m} = M^2 + \frac{\hbar^2}{4} - \hbar^2\left(m - \frac{1}{2}\right)^2, \tag{105.29}$$

$$(\hat{B}\hat{A})_{mm} = B_{m,m+1}A_{m+1,m} = M^2 + \frac{\hbar^2}{4} - \hbar^2\left(m + \frac{1}{2}\right)^2. \tag{105.29'}$$

Supposons maintenant que la quantité M^2 nous est donnée. Dans ce cas le nombre de valeurs que peut assumer $|m|$ est forcément limité. En effet, puisque

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2,$$

la valeur propre de $M_x^2 + M_y^2$ ne saurait être négative. Désignons par m' la valeur inférieure de m et par m'' sa valeur supérieure. Il découle alors de (105.29) et de (105.29')

$$M^2 + \frac{\hbar^2}{4} = \hbar^2\left(m' - \frac{1}{2}\right)^2,$$

$$M^2 + \frac{\hbar^2}{4} = \hbar^2\left(m'' + \frac{1}{2}\right)^2$$

(puisque $A_{m',m'-1} = 0$, $B_{m'-1,m'} = 0$ et $A_{m''+1,m''} = 0$, $B_{m'',m''+1} = 0$). On en tire

$$m' = \frac{1}{2} - \sqrt{\frac{M^2}{\hbar^2} + \frac{1}{4}}, \tag{105.30}$$

$$m'' = -\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{M^2}{\hbar^2} + \frac{1}{4}}. \tag{105.30'}$$

La différence $m'' - m' + 1$ est un nombre entier, égal au nombre de toutes les valeurs que peut prendre M_z lorsque M^2 est fixé. Adoptons la notation $m'' - m' + 1 = 2J + 1$. Il vient de (105.30) et (105.30'):

$$2J + 1 = 2\sqrt{\frac{M^2}{\hbar^2} + \frac{1}{4}}$$

ou encore

$$M^2 = \hbar^2 J(J+1). \tag{105.31}$$

Comme M_z peut prendre aussi bien des valeurs positives que négatives, nous devons poser $m'' = -m'$. Avec (105.15) il vient alors

$$|m| \leqslant J, \text{ où } m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm J \quad \text{ou} \quad m = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \ldots, \pm J.$$

Dans cette démonstration nous n'avons fait appel qu'aux règles de commutation des opérateurs des projections de l'impulsion (105.11). Puisque ces mêmes règles s'appliquent individuellement aux projections de l'opérateur du moment orbital total (105.16) et du moment de spin total (105.17), la légitimité des formules (105.18), (105.19), (105.20) et (105.21) se trouve démontrée.

De ces formules et de la formule (105.14) il s'ensuit que l'opérateur du produit scalaire

$$2\hat{\mathfrak{M}}\hat{\mathfrak{M}}_s = \hat{\mathfrak{M}}^2 - \hat{\mathfrak{M}}_L^2 + \hat{\mathfrak{M}}_s^2$$

a pour valeurs propres

$$2(MM_s) = \hbar^2[J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)], \tag{105.32}$$

ce qui montre que la formule (64.13) établie pour une seule particule n'est qu'un cas particulier de la formule (105.32).

En reprenant le raisonnement du § 74 on arrive aisément à établir la formule donnant l'énergie d'un système de particules soumis à l'action d'un champ magnétique

$$W = \hbar O_L m\left(1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{J(J+1).}\right). \tag{105.33}$$

La formule (74.23) est donc un cas particulier de la formule (105.33) appliquée au cas d'une seule particule. Cette dernière formule caractérise l'éclatement des niveaux d'un système d'électrons (atome complexe) en présence d'un champ magnétique extérieur.

§ 106. Fonctions propres de l'opérateur du moment cinétique d'un système. Coefficients de Clebsch-Gordon

Les fonctions propres de l'opérateur du moment total d'un système de particules sont des fonctions compliquées des coordonnées angulaires et des coordonnées de spin des constituants du système et de leurs nombres quantiques. Cependant dans de nombreux cas on arrive à les exprimer à l'aide de fonctions des moments cinétiques des différentes parties constitutives du système.

Considérons le cas particulièrement simple d'un système ne comportant que deux sous-systèmes. Désignons par $\hat{\boldsymbol{M}}_1$ et $\hat{\boldsymbol{M}}_2$ les opérateurs des momentos cinétiques de ces sous-systèmes; ces opérateurs commutent entre eux. $\boldsymbol{M}_1$ et $\boldsymbol{M}_2$ peuvent désigner tout aussi bien les moments orbitaux et les moments de spin de deux particules que les moments orbital et de spin d'une seule particule, etc.

Nous supposerons que le moment cinétique total est une intégrale de mouvement. L'état du système peut être caractérisé tout aussi bien par les nombres quantiques j_1, j_2, m_1, m_2, (j_1, j_2 sont les valeurs propres des moments cinétiques du sous-système et m_1, m_2 en sont les projections) que par les quatre nombres J, m, j_1, j_2 (J et m sont les valeurs propres du moment cinétique total du système et de sa projection avec $m = m_1 + m_2$ (105.23)).

Nous nous proposons de déterminer les fonctions d'onde du système, connaissant les fonctions d'onde des sous-systèmes.

Soient $Y_{j_1 m_1}$ les fonctions d'onde propres des opérateurs $\hat{\boldsymbol{M}}_1^2$ et $\hat{M}_{1z}$, et $Y_{j_2 m_2}$ les fonctions d'onde propres des opérateurs $\hat{\boldsymbol{M}}_2^2$ et $\hat{M}_{2z}$. Le produit $Y_{j_1 m_1}\, Y_{j_2 m_2}$ sera alors la fonction propre de l'opérateur de la projection du moment cinétique total

$$\hat{M}_z = \hat{M}_{1z} + \hat{M}_{2z}$$

avec la valeur propre $m = m_1 + m_2$.

Désignons par $Y^m_{J j_1 j_2}$ la fonction d'onde commune aux opérateurs $\hat{\boldsymbol{M}}^2$ et $\hat{M}_z$. On peut la présenter sous la forme d'une combinaison linéaire des produits $Y_{j_1 m_1}\; Y_{j_2 m_2}$:

$$Y^m_{J j_1 j_2} = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} (j_1 j_2 m_1 m_2 \mid Jm)\, Y_{j_1 m_1} Y_{j_2 m_2}. \qquad (106.1)$$

Les coefficients $(j_1 j_2 m_1 m_2 \mid Jm)$ sont des nombres réels que l'on appelle coefficients de Clebsch-Gordon (de Jordan) [1]. Ces coefficients sont nuls pour $m \neq m_1 + m_2$, de sorte que la double somme (106.1) se réduit en fait à une somme simple. Les fonctions $Y^m_{J j_1 j_2}$ dépendent des mêmes variables, dont dépendent les fonctions $Y_{j_1 m_1}$ et $Y_{j_2 m_2}$. Si l'une de ces fonctions dépend de coordonnées angulaires et l'autre de coordonnées de spin, la fonction $Y^m_{J j_1 j_2}$ correspondante est appelée fonction sphérique à spin. C'est précisément ce cas-là que nous avons examiné au § 63, où on s'était fixé pour tâche de déterminer les fonctions propres du moment total, somme des moments orbital et de spin d'une particule unique. Les coefficients figurant dans (64.28) et (64.28′) devant $Y_{l,m}$ et $Y_{l,m+1}$ sont les coefficients de Clebsch-Gordon pour le cas où $j_2 = 1/2$ [2]). Dans ces formules les fonctions d'onde de spin sont remplacées par leurs valeurs (01).

[1]) Pour plus de détails voir K. Condon, G. Shortley, *The theory of atomic spectra*, London, 1935.

[2]) m figurant dans (64.28′) correspond à m_1 de (106.1), $l \to j_1$, $m \pm \frac{1}{2} \to m$.

L'expression (106.1) admet la transformation inverse

$$Y_{j_1m_1}\, Y_{j_2m_2} = \sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2}{}' \sum_{m=-J}^{J} (j_1j_2m_1m_2 \mid Jm)\, Y^m_{Jj_1j_2} \qquad (106.2)$$

(la somme en m ne comporte en fait qu'un seul terme $m = m_1 + m_2$).

De la condition d'orthogonalité du système de fonctions Y_{jm} et $Y^m_{Jj_1j_2}$ s'ensuivent les conditions d'orthogonalité pour les coefficients de Clebsch-Gordon

$$\sum_{m_1=-j_1}^{j_1}{}' \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} (j_1j_2m_1m_2 \mid Jm)\, (j_1j_2m_1m_2 \mid J'm') = \delta_{JJ'}\, \delta_{mm'}, \qquad (106.3)$$

$$\sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{m=-J}^{J} (j_1j_2m_1m_2 \mid Jm)\, (j_1j_2m_1'm_2' \mid Jm) = \delta_{m_1m_1'}\delta_{m_2m_2'} \qquad (106.4)$$

$$\sum_{m_1m} (j_1j_2m_1m_2 \mid Jm)\, (j_1j_2'm_1m_2' \mid Jm) = \frac{2J+1}{2j_2+1}\, \delta_{j_2j_2'}\, \delta_{m_2m_2'}. \qquad (106.5)$$

Les coefficients de Clebsch-Gordon satisfont également à certaines conditions de symétrie, à savoir

$$(j_1j_2m_1m_2 \mid Jm) = (-1)^{j_1+j_2-J} (j_1j_2, -m_1, -m_2 \mid J, -m), \qquad (106.6)$$

$$(j_1j_2m_1m_2 \mid Jm) = (-1)^{j_1+j_2-J} (j_2j_1m_2m_1 \mid Jm), \qquad (106.7)$$

$$\sqrt{2j_1+1}\, (j_1j_2m_1m_2 \mid Jm) = (-1)^{j_2+m_2} \sqrt{2J+1}\, (Jj_2, -m, m_2 \mid j_1, -m_1), \qquad (106.8)$$

$$\sqrt{2j_2+1}\, (j_1j_2m_1m_2 \mid Jm) = (-1)^{j_1-m_1} \sqrt{2J+1}\, (j_1Jm_1, -m \mid j_2, -m_2), \qquad (106.9)$$

$$\sqrt{2j_1+1}\, (j_1j_2m_1m_2 \mid Jm) = (-1)^{j_1-J+m_2} \sqrt{2J+1}\, (j_2Jm_2, -m \mid j_1, -m_1). \qquad (106.10)$$

Le lecteur trouvera dans les tableaux 2 et 3 les coefficients de Clebsch-Gordon pour $j_2 = 1/2$ et $j_2 = 1$.

Tableau 2

Coefficients de Clebsch-Gordon $\left(j_1 \frac{1}{2} m_1m_2 \mid Jm\right)$

J	$m_2 = \frac{1}{2}$	$m_2 = -\frac{1}{2}$
$j_1 + \frac{1}{2}$	$\left(\dfrac{j + m + \frac{1}{2}}{2j_1+1}\right)^{1/2}$	$\left(\dfrac{j_1 - m + \frac{1}{2}}{2j_1+1}\right)^{1/2}$
$j_1 - \frac{1}{2}$	$-\left(\dfrac{j_1 - m + \frac{1}{2}}{2j_1+1}\right)^{1/2}$	$\left(\dfrac{j_1 + m + \frac{1}{2}}{2j_1+1}\right)^{1/2}$

Tableau 3

Coefficients de Clebsch-Gordon $(j_1 1 m_1 m_2 \mid Jm)$

J	$m_2 = 1$	$m_2 = 0$	$m_2 = -1$
j_1+1	$\left[\frac{(j+m)(j+m+1)}{(2j_1+1)(2j_1+2)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(j_1-m+1)(j_1+m+1)}{(2j_1+1)(j_1+1)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(j_1-m)(j_1-m+1)}{(2j_1+1)(2j_1+2)}\right]^{1/2}$
j_1	$-\left[\frac{(j_1+m)(j_1-m+1)}{2j_1(j_1+1)}\right]^{1/2}$	$\frac{m}{\sqrt{j_1(j_1+1)}}$	$\left[\frac{(j_1-m)(j_1+m+1)}{2j_1(j_1+1)}\right]^{1/2}$
j_1-1	$\left[\frac{(j_1-m)(j_1-m+1)}{2j_1(2j_1+1)}\right]^{1/2}$	$-\left[\frac{(j_1-m)(j_1+m)}{j_1(2j_1+1)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(j_1+m+1)(j_1+m)}{2j_1(2j_1+1)}\right]^{1/2}$

Mettant à profit les propriétés de symétrie des coefficients de Clebsch-Gordon, ces tableaux peuvent être utilisés dans tous les cas où l'un des nombres quantiques j_1, j_2, J est égal à $1/2$ ou à 1. On voudrait attirer l'attention du lecteur sur la valeur de certains coefficients de Clebsch-Gordon. Dans le cas où $J = j_1 + j_2$ on aura

$$(j_1 j_2, j_1 j_2 \mid J\, J) = (j_1 j_2, -j_1, -j_2 \mid J, -J) = 1 \qquad (106.11)$$

quelles que soient les valeurs de j_1 et j_2. Dans le cas où l'on additionne deux spins antiparallèles on a

$$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \middle| 00\right) = -\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \middle| 00\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}, \qquad (106.12)$$

ce qui montre que la fonction d'onde d'un système constitué par deux spins antiparallèles sera (cf. 121.13):

$$S(s_{z1}, s_{z2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[S_{+\frac{1}{2}}(s_{z1})\, S_{-\frac{1}{2}}(s_{z2}) - S_{-\frac{1}{2}}(s_{z1}) S_{+\frac{1}{2}}(s_{z2})\right]. \qquad (106.13)$$

Le lecteur trouvera dans le livre de E. Wigner [1]) la formule générale des coefficients de Clebsch-Gordon.

§ 107. Relation entre les lois de conservation et la symétrie de l'espace et du temps

L'espace physique jouit des propriétés d'homogénéité et d'isotropie. Le temps, lui, est homogène. En outre, vis-à-vis de processus réversibles, les signes positif et négatif du temps sont équivalents.

---

[1]) E. Wigner, *Group theory and its application to the quantum mechanics of atomic spectra*, N.Y., 1959.

Ces propriétés du temps et de l'espace se reflètent dans les lois fondamentales de conservation pour les systèmes fermés de la mécanique quantique.

A. LOI DE CONSERVATION DE L'ÉNERGIE

Examinons les conséquences qui résultent de l'homogénéité du temps. Procédons à un décalage infiniment petit dans le temps Δt. La fonction d'onde ψ du système s'en trouvera modifiée et deviendra $\psi' = \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N, t + \Delta t)$. Nous pouvons assimiler cette variation de la fonction d'onde à l'action d'une transformation unitaire infiniment petite S_t (cf. §§ 28, 44):

$$\psi' = S_t \psi, \tag{107.1}$$

où $S_t = 1 + i\,\hat{L}\,\Delta t$ et $\hat{L}$ est un opérateur hermitien.

D'autre part $\psi' - \psi = \frac{\partial \psi}{\partial t}\Delta t$; identifiant avec (107.1), il vient

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = i\hat{L}\psi.$$

Comme cette équation coïncide avec l'équation de Schrödinger on a

$$\hat{L} = -\frac{1}{\hbar}\hat{H}.$$

Mais le temps étant homogène aussi bien $\hat{L}$ que $\hat{H}$ doivent être indépendants du temps, c.-à-d. $\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0$, ce qui entraîne que

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{H}] = 0, \tag{107.2}$$

qui exprime la loi de conservation de l'énergie pour un système fermé.

B. LOI DE CONSERVATION DE L'IMPULSION

Considérons un système de particules isolé; modifions toutes les coordonnées (rayons vecteurs) $\mathbf{x}_k$ d'une quantité $\Delta\mathbf{x}$ infiniment petite. On aura alors

$$\psi' = \psi(\mathbf{x}_1 + \Delta\mathbf{x}, \ldots, \mathbf{x}_N + \Delta\mathbf{x}, t) =$$

$$= \psi(\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_N, t) + \Delta\mathbf{x} \sum_{k=1}^{N} \nabla_k \psi, \tag{107.3}$$

∇_k représente ici le gradient des coordonnées de la k-ième particule.

En assimilant ce décalage des coordonnées à une transformation unitaire infiniment petite

$$S_x = 1 + i\hat{\mathfrak{P}}\,\Delta\mathbf{x},$$

$\hat{g}$ étant un opérateur hermitien, nous obtenons

$$\hat{g} = -i \sum_{k=1}^{N} \nabla_k. \qquad (107.4)$$

L'opérateur $\hat{g}$ ne diffère que par le facteur $\hbar$ de l'opérateur de l'impulsion totale $\hat{P}$ du système (103.1). Or comme les opérations de décalage dans le temps S_t et dans l'espace S_x peuvent être réalisées dans n'importe quel ordre (en l'absence de forces extérieures) S_x et S_t commutent entre eux, ce qui signifie que $[\hat{H}\hat{g}] = 0$ et par conséquent $[\hat{P}\hat{H}] = 0$. Ceci entraîne que

$$\frac{d\hat{P}}{dt} = 0, \qquad (107.5)$$

qui exprime la conservation de l'impulsion totale du système.

C. LOI DE CONSERVATION DU MOMENT CINÉTIQUE

Considérons la rotation d'un système dans un espace isotrope d'un angle infiniment petit $\Delta\varphi_z$ autour de l'axe OZ. Du fait de cette rotation les coordonnées de la k-ième particule se trouveront modifiées de

$$\Delta \mathbf{x}_k = \{ y_k \, \Delta\varphi_z, \; -x_k \, \Delta\varphi_z, 0 \}. \qquad (107.6)$$

On peut déduire la nouvelle fonction $\psi' = \psi(\mathbf{x}_1 + \Delta\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_N + \Delta\mathbf{x}_N, t)$ de la fonction initiale de la particule par une transformation unitaire infiniment petite

$$S_{\varphi z} = 1 + i m_z \Delta\varphi_z, \quad \psi' = S_{\varphi z}\psi. \qquad (107.7)$$

D'autre part, on obtient en tenant compte de (107.6)

$$\psi(\mathbf{x}_1 + \Delta\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_N + \Delta\mathbf{x}_N, t) = \\ = \psi(\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_N, t) - \sum_{k=1}^{N} \left(x_k \frac{\partial\psi}{\partial y_k} - y_k \frac{\partial\psi}{\partial x_k} \right) \Delta\varphi_z. \qquad (107.8)$$

Identifiant (107.7) et (107.8) il vient

$$m_z = i \sum_{k=1}^{N} \left(x_k \frac{\partial}{\partial y_k} - y_k \frac{\partial}{\partial x_k} \right). \qquad (107.9)$$

On voit que m_z ne diffère que par un facteur de l'opérateur $\hat{M}_z$ de la projection du moment total sur l'axe OZ. On arrive à des expressions semblables en considérant des rotations autour des deux autres axes, de sorte que l'on arrive au résultat suivant

$$S_\varphi = 1 + \frac{i}{\hbar} \hat{\mathbf{M}} \, \Delta\boldsymbol{\varphi}, \qquad (107.10)$$

$\hat{\mathbf{M}}$ étant l'opérateur du moment cinétique du système.

En raison du caractère isotrope de l'espace et de l'homogénéité du temps les opérateurs S_φ et S_t et par suite les opérateurs $\hat{\mathfrak{M}}$ et $\hat{H}$ commutent entre eux. Puisque $[\hat{\mathfrak{M}}\hat{H}] = 0$ on a

$$\frac{d\hat{\mathfrak{M}}}{dt} = 0. \tag{107.11}$$

Le moment cinétique d'un système est une intégrale de mouvement.

D. LOI DE RÉVERSIBILITÉ DES PROCESSUS EN MÉCANIQUE QUANTIQUE

Considérons la transformation T d'inversion du temps: $t \to -t$. Les équations de mouvement sont invariantes par rapport à cette transformation pour les processus réversibles. En mécanique quantique tous les processus sont réversibles [1]). Aussi à l'opération T doit correspondre une transformation unitaire de la fonction d'onde et des opérateurs, telle qu'elle puisse exprimer cette propriété de réversibilité.

Prenons l'équation de Schrödinger tout d'abord en l'absence de tout champ électromagnétique

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi, \quad \hat{H} = \frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla)^2 + U. \tag{107.12}$$

En y remplaçant t par $-t$ il vient

$$-i\hbar \frac{\partial \psi'}{\partial t} = \hat{H}\psi', \tag{107.12'}$$

où $\psi' = \psi(x_1, \ldots, x_N, -t) = S_T\psi$.

En comparant (107.12') avec la fonction de Schrödinger pour la fonction d'onde complexe conjuguée

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \hat{H}\psi^*, \tag{107.12''}$$

on voit que

$$\psi' = S_T\psi = \psi^*, \tag{107.13}$$

ce qui signifie que la fonction décrivant le mouvement dans le temps nversé coïncide avec la fonction complexe conjuguée.

Dans le cas de particules portant une charge électrique en mouvement dans un champ électromagnétique, l'inversion du champ doit s'accompagner du changement de signe du champ appliqué et des spins:

$$S_T \mathbf{A} = -\mathbf{A}S_T, \tag{107.14}$$

$$S_T\boldsymbol{\sigma} = -\boldsymbol{\sigma}S_T. \tag{107.15}$$

En effet lors d'une telle transformation l'équation de Pauli (61.5)

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{2m}\left[\left(-i\hbar\nabla + \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 - eV + \frac{e\hbar}{2mc}(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{H})\right]\psi, \tag{107.16}$$

[1]) Cette affirmation ne concerne pas le processus de mesure qui, lui, peut être irréversible.

où on remplace t par $-t$, **A** par $-$**A**, $\boldsymbol{\sigma}$ par $-\boldsymbol{\sigma}$ et **H** = rot **A** par $-$**H**, se trouve ramenée à l'équation de la fonction d'onde complexe conjuguée ψ^*, et l'équation (107.13) reste valable [1]).

E. LOI DE CONSERVATION DE LA PARITÉ

Voyons maintenant la transformation d'inversion P: $x \rightarrow -x$, $y \rightarrow -y$, $z \rightarrow -z$. Cette transformation correspond au passage d'un système de coordonnées de droite à un système de coordonnées de gauche.

Dans notre espace il n'existe aucune différence entre une hélice droite et une hélice gauche. La théorie doit donc être invariante par rapport à la transformation d'inversion $\hat{P}$. Ceci impose que les hamiltoniens satisfassent à la condition

$$\hat{P}\hat{H} = \hat{H}\hat{P}. \tag{107.17}$$

La transformation unitaire correspondante de la fonction d'onde doit être telle que

$$\psi' \equiv \psi(-x, -y, -z, t) = \hat{P}\psi(x, y, z, t). \tag{107.18}$$

L'égalité (107.17) impose que l'opérateur d'inversion soit une intégrale de mouvement

$$\frac{d\hat{P}}{dt} = 0. \tag{107.19}$$

Par ailleurs il est évident que $\hat{P}^2\psi = +\psi$. Il en résulte que les valeurs propres de l'opérateur d'inversion sont égales à ± 1. Les fonctions d'onde (ou les états) appartenant à $P = +1$ sont dites fonctions paires (+) et celles qui correspondent à $P = -1$ sont dites impaires (—).

Si à un instant donné l'état considéré présente une parité donnée, celle-ci, en vertu de (107.19), ne peut être modifiée. Par suite la parité est une des propriétés caractérisant les systèmes quantiques.

En particulier, la parité d'une particule se trouvant dans un état de moment orbital l est égale à $(-1)^l$ (cf. § 25). Pour un système de particules de moments $l_1, l_2, \ldots, l_N$ la parité de l'état est déterminée par la parité du produit $Y_{l_1m_1}, \ldots, Y_{l_Nm_N}$, ce qui conduit au résultat $(-1)^{l_1+l_2+\ldots+l_N}$.

Pour conclure remarquons que si un système quantique est localisé non pas dans l'espace libre, mais dans un certain milieu, dans un champ extérieur ou au sein d'un cristal, les propriétés de symétrie du milieu se manifesteront par l'existence de certaines intégrales de mouvement.

Si, par exemple, un atome est incorporé dans un cristal présentant un axe de symétrie d'ordre n, une rotation d'un angle $2\pi/n$ reproduit les conditions initiales. L'opérateur de rotation d'un angle $\varphi = 2\pi/n$ sera une intégrale de mouvement, et la fonction ψ de l'atome subira alors une transformation unitaire bien déterminée.

[1]) Revoir à ce propos le § 44 et le renvoi en bas de page 175.

CHAPITRE XVIII

QUELQUES APPLICATIONS SIMPLES DE LA THÉORIE DE MOUVEMENT DE PLUSIEURS CORPS

§ 108. Calcul de l'influence exercée par le mouvement du noyau dans l'atome

Lorsque nous avons étudié le mouvement de l'électron optique d'un atome nous avons admis que le noyau atomique était immobile et qu'il ne se comportait que comme une source de forces centrales. Cette approximation s'avère d'autant meilleure que la masse m du noyau est grande. En mettant en œuvre le théorème sur le mouvement du centre de masse que nous avons démontré ci-dessus, il devient facile d'évaluer les corrections dues à la valeur finie de la masse du noyau atomique. Compte tenu du mouvement du noyau, l'équation servant au calcul de l'énergie E et des fonctions propres Ψ_E s'écrit sous la forme suivante

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_1^2}\right)-\frac{\hbar^2}{2m_2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_2^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_2^2}\right)\right]\Psi + \\ + U(r)\Psi = E\Psi, \quad (108.1)$$

où m_1 est la masse du noyau, x_1, y_1, z_1 sont ses coordonnées, m_2 la masse de l'électron et x_2, y_2, z_2 ses coordonnées; r est la distance entre le noyau et l'électron

$$r^2 = (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2. \quad (108.2)$$

En introduisant les coordonnées de Jacobi (104.3) on obtient

$$\xi_1 = x_1 - x_2 = x, \quad \xi_2 = \frac{m_1x_1 + m_2x_2}{m_1 + m_2} = X, \quad (108.3)$$

$$\eta_1 = y_1 - y_2 = y, \quad \eta_2 = \frac{m_1y_1 + m_2y_2}{m_1 + m_2} = Y, \quad (108.3')$$

$$\zeta_1 = z_1 - z_2 = z, \quad \zeta_2 = \frac{m_1z_1 + m_2z_2}{m_1 + m_2} = Z. \quad (108.3'')$$

Il en résulte que ξ_1, η_1 et ζ_1 sont dans notre cas les coordonnées relatives de l'électron et du noyau et X, Y, Z sont les coordonnées du centre de masse de l'électron et du noyau. Avec ces coordonnées le hamiltonien correspondant à l'équation (108.1) s'écrira conformément à (104.10) sous la forme

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial X^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial Z^2}\right)-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right)+ \\ + U(r)\Psi = E\Psi, \quad (108.1')$$

avec

$$M = m_1 + m_2, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}. \tag{108.4}$$

Effectuons une séparation des variables X, Y, Z et x, y, z comme nous l'avons fait au § 104 (cf. 104.15)):

$$\Psi(X, Y, Z, x, y, z) = e^{-\frac{i}{\hbar}(p_x X + p_y Y + p_z Z)} \psi(x, y, z). \tag{108.5}$$

Cette solution montre que le centre de masse de l'atome est en mouvement libre avec une impulsion p_x, p_y, p_z. La fonction $\psi(x, y, z)$ qui décrit le mouvement relatif s'écrira alors

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) + U(r)\,\psi = \varepsilon\psi, \tag{108.6}$$

avec

$$\varepsilon = E - \frac{p^2}{2M}, \quad E = \varepsilon + \frac{p^2}{2M}. \tag{108.7}$$

L'équation (108.6) est en tout point semblable à l'équation décrivant le mouvement d'une particule de masse μ dans un champ de force $U(r)$ donné. ε représente ici l'énergie interne de l'atome (énergie de mouvement relatif); l'énergie totale E est donc égale à la somme de l'énergie ε du mouvement relatif des particules et de l'énergie de mouvement du centre de masse de l'atome $\frac{p^2}{2M}$. Lorsque nous avons traité le problème du mouvement d'un électron au sein de l'atome nous avons utilisé une équation identique à (108.6) à ceci près qu'à la place de la masse réduite μ figurait la masse de l'électron. Il est donc parfaitement inutile de reprendre les calculs déjà effectués pour résoudre le problème du mouvement de l'électron dans un atome en tenant compte du mouvement du noyau atomique. Pour déterminer ε et $\psi(x, y, z)$ il suffit de remplacer dans toutes les formules que nous avons obtenues auparavant la masse de l'électron par la masse réduite μ. Comme la masse m_1 du noyau est beaucoup plus grande que celle de l'électron m_2, il s'ensuit de (108.4) que $\mu \approx m_2$ et que les corrections qu'il faut apporter aux valeurs de ε et de ψ seront donc petites. En supposant que la masse du noyau soit infiniment grande on arrive à l'égalité $\mu = m_2$ (masse de l'électron). A l'aide de cette même hypothèse nous avons calculé au § 51 la valeur de la constante de Rydberg R (ici nous la désignerons par R_∞ et la masse de l'électron par m_2) qui vaut:

$$R_\infty = \frac{e^4 m_2}{4\pi\hbar^3 c}. \tag{108.8}$$

Nous voyons ainsi que pour obtenir une valeur précise de la constante de Rydberg, qui sert au calcul des fréquences optiques de l'électron se

mouvant dans un champ coulombien, il faut remplacer m_2 par la masse réduite μ. Or comme la valeur de μ est différente pour différents atomes, ce fait peut être utilisé pour déduire la masse de l'électron des résultats de mesures spectrales. C'est ce qui a été fait par Houston, qui a effectué des mesures précises des raies H_α et H_β de l'hydrogène et qui a comparé ces résultats avec les résultats de mesures des raies correspondantes de l'ion He^+. Ainsi, par exemple, la fréquence ν_H de la raie H_α de l'hydrogène est égale à

$$\nu_H = R_H\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right) = \frac{5}{36} R_H,$$

où R_H est la constante de Rydberg pour l'hydrogène. Pour l'ion hélium et pour la même transition quantique nous avons

$$\nu_{He} = 4R_{He}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right) = \frac{20}{36} R_{He},$$

où R_{He} est la constante de Rydberg pour He^+. Le facteur 4 apparaît du fait que les termes atomiques (cf. § 51) sont proportionnels au carré de la charge du noyau Z^2. Or la charge du noyau He est deux fois plus grande que celle du noyau H. Il résulte des équations ci-dessus que

$$\gamma = \frac{\frac{1}{4}\nu_{He} - \nu_H}{\nu_H} = \frac{\mu_{He} - \mu_H}{\mu_H}, \tag{108.9}$$

où μ_{He} et μ_H sont les masses réduites de l'ion hélium et de l'hydrogène. D'après (108.4) on a

$$\frac{1}{\mu_H} = \frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_2}, \quad \frac{1}{\mu_{He}} = \frac{1}{m_{He}} + \frac{1}{m_{He}}, \tag{108.10}$$

où m_H est la masse du noyau de l'atome hydrogène et m_{He} celle du noyau de l'hélium. La substitution dans (108.9) donne

$$\gamma = \frac{m_{He} - m_H}{m_{He} + m_H} \cdot \frac{m_2}{m_H}. \tag{108.9'}$$

Ceci montre qu'ayant déterminé γ par des mesures spectroscopiques et connaissant les poids atomiques de H et de He, nous pouvons calculer le rapport $\frac{m_2}{m_H}$, qui fournit le « poids atomique » de l'électron. Par ce procédé Houston est arrivé au résultat suivant

$$\frac{m_2}{m_H} = 0{,}000548, \quad \frac{m_H}{m_2} = 1838{,}2 \pm 1{,}8. \tag{108.11}$$

Le même effet peut être utilisé pour déterminer les masses des isotopes. En effet les raies qui correspondent aux mêmes transitions quantiques

dans différents isotopes sont légèrement différentes du fait de la différence des masses réduites. C'est par ce moyen que l'on a déterminé la masse de l'hydrogène lourd (deutérium): $m_0 = 2m_H$.

§ 109. Etude des systèmes de microparticules effectuant de petites oscillations

Considérons d'abord un système ne comportant que deux particules effectuant des oscillations de faibles amplitudes. Désignons l'élongation de la première particule par x_1 et celle de la seconde par x_2. Dans le cas où les élongations sont petites l'énergie potentielle $U(x_1, x_2)$ peut être développée en série

$$U(x_1, x_2) = \frac{\mu\omega_0^2}{2} x_1^2 + \frac{\mu\omega_0^2}{2} x_2^2 + \lambda x_1 x_2 + \ldots \qquad (109.1)$$

où μ est la masse des particules (la même pour les deux), ω_0 la fréquence de leurs oscillations, en l'absence de toute interaction entre elles, $\lambda x_1 x_2$ l'énergie de leur interaction (pour x_1 et x_2 petits).

L'opérateur de l'énergie totale des particules dont l'énergie potentielle est définie par (109.1) est de la forme

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\mu\omega_0^2}{2} x_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\mu\omega_0^2}{2} x_2^2 + \lambda x_1 x_2. \qquad (109.2)$$

Selon la mécanique classique, pour tout système de particules effectuant de petites oscillations on peut définir des coordonnées dites « normales » q_1 et q_2; avec ces coordonnées normales l'énergie potentielle U s'exprime par la somme des carrés de q_1 et de q_2, et l'énergie cinétique par la somme des carrés des impulsions correspondantes; nous aurons alors affaire à deux oscillations normales indépendantes. Dans le cas particulier qui nous intéresse les relations reliant ces coordonnées normales avec x_1 et x_2 sont:

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 + q_2), \quad x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 - q_2). \qquad (109.3)$$

Cette propriété des coordonnées normales reste valable en mécanique quantique. Remplaçons dans (109.1) x_1 et x_2 par les coordonnées q_1 et q_2. Pour ce faire on remarquera que

$$\frac{\partial\psi}{\partial q_1} = \frac{\partial\psi}{\partial x_1}\frac{\partial x_1}{\partial q_1} + \frac{\partial\psi}{\partial x_2}\frac{\partial x_2}{\partial q_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\partial\psi}{\partial x_1} + \frac{\partial\psi}{\partial x_2}\right),$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial q_1^2} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2} + 2\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1 \partial x_2}\right);$$

on a de même

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial q_2^2} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2} - 2\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1 \partial x_2}\right).$$

Par conséquent

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial q_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial q_2^2}.$$

En utilisant cette dernière égalité on obtient

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial q_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial q_2^2}\right) + \frac{\mu\omega_1^2}{2} q_1^2 + \frac{\mu\omega_2^2}{2} q_2^2, \qquad (109.4)$$

avec

$$\mu\omega_1^2 = \mu\omega_0^2 + \lambda, \quad \mu\omega_2^2 = \mu\omega_0^2 - \lambda. \qquad (109.5)$$

Il s'ensuit de (109.4) que le hamiltonien, exprimé en coordonnées normales de deux oscillateurs couplés, se présente sous la forme d'une somme des hamiltoniens de deux oscillateurs indépendants, l'un de fréquence ω_1 et l'autre de fréquence ω_2 (c'est le même résultat que celui que l'on obtient en mécanique classique).

Déterminons les niveaux quantiques et les fonctions propres correspondantes d'un système d'oscillateurs accouplés. Puisque l'opérateur renferme les coordonnées q_1 et q_2, la fonction d'onde ψ doit être fonction de q_1 et q_2. L'équation de Schrödinger pour les états stationnaires de notre système est de la forme

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2 \psi}{\partial q_1^2} + \frac{\mu\omega_1^2}{2} q_1^2 \psi - \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2 \psi}{\partial q_2^2} + \frac{\mu\omega_2^2}{2} q_2^2 \psi = E\psi. \qquad (109.6)$$

Cette équation se résout aisément en procédant à un changement de variables. Nous poserons

$$\psi(q_1, q_2) = \psi_1(q_1) \cdot \psi_2(q_2) \qquad (109.7)$$

et

$$E = E_1 + E_2. \qquad (109.8)$$

Portons (109.7) et (109.8) dans (109.6), divisons le résultat de cette substitution par $\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)$ et égalant à E_1 et E_2 un par un les différents termes du premier membre qui dépendent respectivement de q_1 et de q_2, nous obtenons

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2 \psi_1}{\partial q_1^2} + \frac{\mu\omega_1^2}{2} q_1^2 \psi_1 = E_1 \psi_1, \qquad (109.9)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2 \psi_2}{\partial q_2^2} + \frac{\mu\omega_2^2}{2} q_2^2 \psi_2 = E_2 \psi_2. \qquad (109.9')$$

La première de ces équations est l'équation d'un oscillateur de fréquence ω_1 et la seconde l'équation d'un oscillateur de fréquence ω_2. Par suite les fonctions propres des équations (109.9) sont

$$\psi_{n_1}(q_1) = \sqrt[4]{\frac{\mu\omega_1}{\hbar}}\, e^{-\frac{\xi_1^2}{2}} H_{n_1}(\xi_1) \quad \left(\xi_1 = \sqrt{\frac{\mu\omega_1}{\hbar}}\, q_1\right). \qquad (109.10)$$

et les valeurs propres correspondantes sont

$$E_{n_1} = \hbar\omega_1\left(n_1 + \frac{1}{2}\right), \quad n_1 = 0, 1, 2, \ldots \tag{109.11}$$

En procédant de même, on a pour l'équation (109.9')

$$\psi_{n_2}(q_2) = \sqrt[4]{\frac{\mu\omega_2}{\hbar}}\, e^{-\frac{\xi_2^2}{2}} H_{n_2}(\xi)_2 \quad \left(\xi_2 = \sqrt{\frac{\mu\omega_2}{\hbar}}\, q_2\right), \tag{109.10'}$$

$$E_{n_2} = \hbar\omega_2\left(n_2 + \frac{1}{2}\right), \quad n_2 = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{109.11'}$$

Il en résulte que les fonctions propres de l'équation initiale (109.6) doivent être de la forme

$$\psi_{n_1 n_2}(q_1, q_2) = \psi_{n_1}(q_1)\,\psi_{n_2}(q_2), \tag{109.12}$$

tandis que les valeurs propres correspondantes de l'opérateur de l'énergie sont égales à:

$$E_{n_1 n_2} = \hbar\omega_1\left(n_1 + \frac{1}{2}\right) + \hbar\omega_2\left(n_2 + \frac{1}{2}\right). \tag{109.13}$$

L'énergie au point zéro du système est égale à:

$$E_{00} = \frac{\hbar\omega_1}{2} + \frac{\hbar\omega_2}{2}. \tag{109.14}$$

La probabilité de ce que les coordonnées normales se trouvent dans les limites q_1, $q_1 + dq_1$ et q_2, $q_2 + dq_2$ est

$$w(q_1, q_2)\, dq_1\, dq_2 = \psi^2_{n_1 n_2}(q_1, q_2)\, dq_1\, dq_2. \tag{109.15}$$

Si nous voulons calculer la probabilité de ce que les coordonnées des particules se trouvent comprises entre x_1 et $x_1 + dx_1$ et x_2, $x_2 + dx_2$, il suffit de remarquer d'abord que

$$dq_1\, dq_2 = dx_1\, dx_2,$$

puis d'exprimer dans (109.15) q_1 et q_2 en fonction de x_1 et x_2. On obtient alors

$$w(x_1, x_2)\, dx_1\, dx_2 =$$

$$= \psi^2_{n_1 n_2}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2), \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2)\right) dx_1\, dx_2. \tag{109.16}$$

On obtiendra des résultats semblables pour les systèmes comportant un nombre quelconque de degrés de liberté. Supposons que nous ayons affaire à un système de N particules effectuant de petites oscillations

autour de leurs positions d'équilibre. Désignons l'élongation de la k-ième particule par x_k, y_k, z_k. L'énergie potentielle sera alors égale à:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^{N} (A_{ik} x_i x_k + B_{ik} y_i y_k + C_{ik} z_i z_k + \\ + D_{ik} x_i y_k + E_{ik} x_i z_k + F_{ik} y_i z_k) + \ldots, \quad (109.17)$$

les quantités A_{ik}, B_{ik}, C_{ik}, D_{ik}, E_{ik}, F_{ik} sont les dérivées secondes de l'énergie potentielle par rapport aux déplacements. Ainsi, par exemple,

$$A_{ik} = \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_k}.$$

En mécanique classique il est bien connu que l'on peut dans ce cas également faire appel aux coordonnées normales q_s[1]), $s = 1, 2, \ldots, 3N$; ces coordonnées doivent être telles que la fonction de Hamilton se scinde en une somme des fonctions de Hamilton afférentes aux différents oscillateurs harmoniques.

Les coordonnées normales q_s sont reliées aux coordonnées cartésiennes x_k, y_k, z_k par la transformation orthogonale

$$q_s = \sum_k (\alpha_{sk} x_k + \beta_{sk} y_k + \gamma_{sk} z_k), \quad s = 1, 2, \ldots, 3N, \quad (109.18)$$

α_{sk}, β_{sk}, γ_{sk} sont les coefficients de transformation. En coordonnées normales q_s le hamiltonien de notre système

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^{N} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_k} \nabla_k^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^{N} (A_{ik} x_i x_k + \ldots + F_{ik} y_i z_k) \quad (109.19)$$

devient

$$\hat{H} = \sum_{s=1}^{3N} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial q_s^2} + \frac{\mu\omega_s^2}{2} q_s^2 \right), \quad (109.20)$$

où μ représente une masse effective et ω_s les fréquences des oscillations normales. L'équation de Schrödinger pour les états stationnaires est de la forme

$$\left[\sum_{s=1}^{3N} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial q_s^2} + \frac{\mu\omega_s^2}{2} q_s^2 \right) \right] \cdot \Psi(q_1, q_2, \ldots, q_{3N}) = \\ = E\Psi(q_1, q_2, \ldots, q_{3N}). \quad (109.21)$$

Il est évident que cette équation se laisse décomposer en $3N$ équations des $3N$ oscillateurs indépendants, si on présente Ψ sous la forme de

[1]) Voir, par exemple, L. Landau et E. Lifchitz, *Mécanique*, § 23, Editions Mir, Moscou, 1969 (traduit du russe).

produits des fonctions de $q_1, q_2, \ldots q_{3N}$. L'équation d'un oscillateur effectuant la s-ième oscillation normale sera alors

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2\psi(q_s)}{\partial q_s^2}+\frac{\mu\omega_s^2}{2}q_s^2\,\psi(q_s)=E_s\,\psi(q_s). \qquad (109.22)$$

On en tire

$$\psi_{n_s}(q_s)=\sqrt[4]{\frac{\mu\omega_s}{\hbar}}\,e^{-1/2\xi_s^2}H_{n_s}(\xi_s), \quad \xi_s=\sqrt{\frac{\mu\omega_s}{\hbar}}\,q_s, \qquad (109.23)$$

$$E_{n_s}=\hbar\omega_s\left(n_s+\frac{1}{2}\right), \quad n_s=0,\ 1,\ 2,\ldots \qquad (109.24)$$

Les fonctions propres et les valeurs propres du système tout entier sont définies par les expressions

$$\psi_{n_1 n_2 \ldots n_s \ldots n_{3N}}(q_1, q_2, \ldots, q_s, \ldots, q_{3N}) = \\ = \psi_{n_1}(q_1)\,\psi_{n_2}(q_2)\ldots\psi_{n_s}(q_s)\ldots\psi_{n_{3N}}(q_{3N}), \qquad (109.25)$$

$$E_{n_1 n_2 \ldots n_s \ldots n_{3N}}=\hbar\omega_1\left(n_1+\frac{1}{2}\right)+\ldots+\hbar\omega_s\left(n_s+\frac{1}{2}\right)+\ldots \\ \ldots+\hbar\omega_{3N}\left(n_{3N}+\frac{1}{2}\right), \qquad (109.26)$$

où $n_1, n_2, \ldots, n_s, \ldots n_{3N}$ sont des nombres entiers et positifs, le zéro y compris. L'énergie du système au point zéro est

$$E_0=\frac{\hbar}{2}(\omega_1+\omega_2+\ldots+\omega_s+\ldots+\omega_{3N}). \qquad (109.27)$$

En essayant successivement toutes les valeurs possibles des nombres n_s figurant dans (109.26) nous arrivons à déterminer les niveaux quantiques de notre système de particules oscillantes. Il s'ensuit de (109.26) que pour déterminer ces niveaux il suffit de connaître les fréquences ω_s des oscillations normales.

En qualité d'exemples de systèmes présentant des niveaux du type décrit par (109.26) nous pouvons citer les molécules et les corps solides, où les atomes effectuent des oscillations autour de leurs positions d'équilibre [1]).

Remarquons que si les amplitudes des oscillations sont grandes, on doit tenir compte des termes de puissances plus élevées du développe-

[1]) La quantification de l'énergie de vibrations des atomes d'un corps solide se manifeste dans le caractère quantique de la capacité thermique des corps solides; aux basses températures sa valeur est plus petite que celle que laisse prévoir la théorie classique ($3\,k$, k étant la constante de Boltzmann); en effet la capacité thermique des corps solides diminue avec la température proportionnellement à T^3. L'application de la théorie quantique au calcul de la capacité thermique d'un corps solide est décrite dans presque tous les cours de physique statistique.

ment en série de l'énergie potentielle, tels que $\frac{1}{3!}\frac{\partial^3 U}{\partial x_i \partial y_k \partial z_l} x_i y_k z_l + \ldots$, etc. Les oscillations ne peuvent alors plus être considérées comme étant linéaires et nos résultats ne représenteront qu'une approximation. En particulier la formule (109.26) ne sera valable que pour des nombres quantiques n_s petits.

§ 110. Mouvement des atomes dans des champs extérieurs

Considérons le mouvement d'un système de particules (atomes, molécules) dans un champ de forces extérieures. Pour rendre nos calculs plus concrets nous considérerons un système ne comportant que deux particules de masses m_1 et m_2 et de coordonnées x_1, y_1, z_1 et x_2, y_2, z_2.

La généralisation des résultats au cas d'un grand nombre de particules ne présente pas de difficultés.

Désignons l'énergie d'interaction de ces particules par $W(x_1 - x_2, y_1 - y_2, z_1 - z_2)$, l'énergie de la première particule dans le champ de force extérieure par $U_1(x_1, y_1, z_1)$ et celle de la seconde particule par $U_2(x_2, y_2, z_2)$. L'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde du système $\Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t)$ sera de la forme

$$i\hbar\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2\Psi - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2\Psi + U_1\Psi + U_2\Psi + W\Psi. \quad (110.1)$$

Introduisons dans cette équation à la place des coordonnées x_1, y_1, z_1 et x_2, y_2, z_2 les coordonnées X, Y, Z du centre de masse et les coordonnées relatives x, y, z des deux particules (cf. (108.3)). En récrivant (110.1) en fonction de ces nouvelles coordonnées et en remarquant que selon (108.3) on a

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= X + \gamma_1 x, & x_2 &= X - \gamma_2 x,\\ y_1 &= Y + \gamma_1 y, & y_2 &= Y - \gamma_2 y,\\ z_1 &= Z + \gamma_1 z, & z_2 &= Z - \gamma_2 z, \end{aligned}\right\} \quad (110.2)$$

$$\gamma_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}, \quad \gamma_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}, \quad (110.3)$$

nous obtenons

$$i\hbar\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_X^2\Psi - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_x^2\Psi + U_1(X + \gamma_1 x, Y + \gamma_1 y, Z + \gamma_1 z)\Psi + \\ + U_2(X - \gamma_2 x, Y - \gamma_2 y, Z - \gamma_2 z)\Psi + W(x, y, z)\Psi, \quad (110.1')$$

avec

$$\nabla_X^2 = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}, \quad \nabla_x^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Par suite de l'existence d'un champ extérieur on ne peut séparer les variables X, Y, Z et x, y, z de cette équation, ce qui dans le cas général rend son étude suffisamment ardue.

Supposons cependant que les dimensions du système sont petites. Ceci revient à admettre que nous nous limitons à l'étude de systèmes et d'états tels que la fonction d'onde Ψ décroît assez rapidement lorsqu'on fait croître la distance relative $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ des deux particules. Supposons que la loi de cette décroissance soit telle que la probabilité de trouver ces particules à une distance $r > a$ l'une de l'autre est pratiquement nulle. On pourra assimiler alors a aux dimensions de notre système (ce sera le « rayon » de l'atome, ou la « longueur » de la molécule).

Dans ces conditions dans l'équation (110.1') n'auront d'importance que des régions x, y, z où $r < a$. On peut alors développer en série U_1 et U_2 suivant les puissances de x, y, z (à condition toutefois que U_1 et U_2 soient des fonctions suffisamment lisses). Nous écrirons ce développement sous la forme suivante

$$U_1(X + \gamma_1 x, Y + \gamma_1 y, Z + \gamma_1 z) + U_2(X - \gamma_2 x, Y - \gamma_2 y, Z - \gamma_2 z) =$$
$$= U_1(X, Y, Z) + U_2(X, Y, Z) + \frac{\partial U_1}{\partial x} x + \ldots + \frac{\partial U_2}{\partial z} z + \ldots = \tag{110.4}$$
$$= V(X, Y, Z) + w(X, Y, Z, x, y, z) + \ldots,$$

où $V(X, Y, Z)$ représente l'énergie potentielle du centre de masse du système et par w on a désigné les termes en x, y, z. Ce dernier terme établit une corrélation entre le mouvement du centre de masse et le mouvement relatif des particules. On écrira maintenant l'équation de Schrödinger sous la forme

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_X^2 + V(X, Y, Z)\right]\Psi + \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_x^2 + W(x, y, z)\right]\Psi + w(X, Y, Z, x, y, z)\Psi. \tag{110.5}$$

Soient $\psi_n^0(x, y, z)$ les fonctions propres du mouvement interne en l'absence de tout champ extérieur et E_n^0 les valeurs propres de l'énergie. Il est évident que ψ_n^0 est solution de l'équation

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_x^2 \psi_n^0 + W(x, y, z)\, \psi_n^0 = E_n^0\, \psi_n^0. \tag{110.6}$$

Afin de tenir compte de l'influence qu'exerce le champ extérieur nous devons compléter cette équation par le terme $w(X, Y, Z, x, y, z)$, ce qui nous donne

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_x^2 \psi + W(x, y, z)\psi + w(X, Y, Z, x, y, z)\,\psi = E\psi. \tag{110.7}$$

Dans cette dernière équation les coordonnées du centre de masse X, Y, Z figurent en qualité de paramètres dont la valeur détermine aussi bien les fonctions d'onde que les valeurs propres de (110.7).

Bien souvent $w(X, Y, Z, x, y, z)$ peut être considéré comme une perturbation. Ceci permet de résoudre l'équation (110.7) en se basant sur la solution supposée connue de (110.6). Désignons les fonctions propres et les valeurs propres de (110.7) par

$$\psi_n = \psi_n(x, y, z, X, Y, Z), E_n = E_n(X, Y, Z). \tag{110.8}$$

Développons maintenant $\Psi(x, y, z, X, Y, Z, t)$ suivant les fonctions propres ψ_n. Ceci nous donne

$$\Psi(x, y, z, X, Y, Z, t) = \sum_n \Phi_n(X, Y, Z, t)\psi_n(x, y, z, X, Y, Z). \tag{110.9}$$

En portant ce développement dans l'équation (110.5), en multipliant par $\psi_m^*(x, y, z, X, Y, Z)$ et en intégrant ensuite par rapport à x, y, z, on obtient (en vertu de l'orthogonalité des fonctions ψ_n) des équations définissant les fonctions Φ_n:

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial\Phi_m}{\partial t} = &-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_X^2\Phi_m + [V(X, Y, Z) + E_m(X, Y, Z)]\Phi_m - \\ &-\frac{\hbar^2}{2M}\sum_n(2\mathbf{a}_{mn}\nabla_X\Phi_n + b_{mn}\Phi_n), \end{aligned} \tag{110.9'}$$

avec

$$\mathbf{a}_{mn} = \int\psi_m^*\nabla_X\psi_n\,dx\,dy\,dz, \tag{110.10}$$

$$b_{mn} = \int\psi_m^*\nabla_X^2\psi_n\,dx\,dy\,dz. \tag{110.10'}$$

Ces deux derniers termes ne sont différents de zéro que si les fonctions ψ_n dépendent des coordonnées X, Y, Z du centre de masse et déterminent l'éventualité d'une transition du système d'un état à un autre. Si en effet à l'instant $t = 0$, tous les $\Phi_n = 0$ à l'exception de $\Phi_{n'} \neq 0$, à l'instant $t \pm 0$, $\Phi_n \neq 0$ et au cours du temps l'état $\Phi_{n'}$ donnera naissance à la superposition (110.9).

Dans le cas où les ψ_n sont indépendants de X, Y, Z, $\mathbf{a}_{mn}$ et b_{mn} sont nuls; si cette absence de corrélation entre ψ_n et X, Y, Z, ne se manifeste qu'approximativement, nous pouvons négliger dans (110.9') les quantités $\mathbf{a}_{mn}$ et b_{mn}, ce qui conduit à l'équation

$$i\hbar\frac{\partial\Phi_n}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_X^2\Phi_n + [V(X, Y, Z) + E_n(X, Y, Z)]\Phi_n. \tag{110.11}$$

C'est l'équation déterminant le mouvement du centre de masse du système soumis à l'action d'un champ dérivant d'un potentiel; l'énergie potentielle correspondante est alors

$$U_n = V(X, Y, Z) + E_n(X, Y, Z), \tag{110.12}$$

à condition que l'état interne du système est le n-ième état quantique. L'équation (110.11) est en tout point semblable à l'*équation de mouvement d'un point matériel.*

§ 111. Détermination de l'énergie des états stationnaires des atomes par la méthode de déviation dans un champ extérieur

Nous exposerons dans ce paragraphe la théorie des procédés expérimentaux utilisés pour la détermination de l'énergie des états stationnaires des atomes; ces procédés sont basés sur l'étude de la déflexion d'un jet d'atomes par un champ extérieur. Le procédé le plus important est celui de Stern et Gerlach, qui est plus généralement connu comme un procédé de détermination du moment magnétique des atomes. Mais une étude plus approfondie montre que ce procédé expérimental est un procédé de détermination de l'énergie des atomes placés dans un champ magnétique extérieur.

Il s'ensuit de la théorie du mouvement de l'électron appartenant à un atome soumis à l'action d'un champ magnétique (§ 62) que dans la mesure où on néglige les termes de puissances élevées du champ magnétique, l'action de ce champ peut être représentée par une énergie potentielle supplémentaire (62.7) égale à l'énergie d'un dipôle magnétique (orbital et de spin) par rapport à ce champ. Nous pouvons donc appliquer au cas que nous nous proposons de traiter la théorie qui a été exposée au paragraphe précédent. Les calculs du § 62 montrent que dans cette approximation les fonctions d'onde ψ_{nlm} de l'électron ne dépendent pas du champ magnétique et que les valeurs propres de l'énergie sont égales à (cf. (62.13))

$$E_{nlm} = E^0_{nl} + \frac{e\hbar\mathcal{H}}{2\mu c}(m \pm 1). \qquad (111.1)$$

On y avait admis que le champ magnétique $\mathcal{H}$ était homogène. Mais s'il varie assez lentement (l'intensité d'un champ macroscopique varie toujours assez lentement pour les besoins de nos études), on peut le représenter en fonction des coordonnées du centre X, Y, Z de l'atome, sans que l'équation (111.1) en soit invalidée [1]).

Nous pouvons donc écrire

$$E_{nlm}(X, Y, Z) = E^0_{nl} + \frac{e\hbar}{2\mu c}(m \pm 1)\,\mathcal{H}(X, Y, Z). \qquad (111.2)$$

Les fonctions d'onde ψ_{nlm} ne dépendent plus des coordonnées X, Y, Z, puisqu'elles sont indépendantes du champ $\mathcal{H}$. Nous avons donc affaire à un cas où on peut remplacer l'équation générale des fonctions d'onde Φ (110.9') décrivant le mouvement du centre de gravité par les

[1]) Pour que (111.1) reste valable il suffit que l'intensité du champ $\mathcal{H}$ varie peu sur l'étendue des dimensions a de l'atome, ce qui revient à exiger que soit respectée la condition

$$\mathcal{H} \gg \left|\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial X}a\right|, \left|\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial Y}a\right|, \left|\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial Z}a\right|.$$

équations (110.11). Ces équations s'écrivent dans le cas qui nous intéresse sous la forme suivante:

$$i\hbar\frac{\partial\Phi_{nlm}}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_X^2\Phi_{nlm}+E_{nlm}(X,Y,Z)\Phi_{nlm}. \quad (111.3)$$

Comme la masse M de l'atome est grande et que le champ $\mathcal{H}$ varie lentement, nous nous trouvons en présence des conditions requises pour que soit valable l'approximation classique. Si nous posons

$$\Phi_{nlm}(X,Y,Z,t)=$$
$$=\sqrt{\rho_{nlm}(X,Y,Z,t)}\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}S_{nlm}(X,Y,Z;t)\right\}, \quad (111.4)$$

où S_{nlm} est la fonction d'action et ρ_{nlm} la dénsité spatiale des atomes, nous obtenons en première approximation les équations classiques suivantes (cf. § 35 (35.8) et (35.13)):

$$\frac{\partial S_{nlm}}{\partial t}=\frac{1}{2M}(\nabla S_{nlm})^2+E_{nlm}(X,Y,Z), \quad (111.5)$$

$$\frac{\partial\rho_{nlm}}{\partial t}-\frac{1}{M}\operatorname{div}(\rho_{nlm}\nabla S_{nlm})=0. \quad (111.6)$$

La première de ces équations est l'équation de Hamilton-Jacobi qui implique que la particule se déplace le long de trajectoires classiques. La seconde équation est l'équation de continuité, et implique que le jet de particules se déplace de telle manière que le flux de particules traversant n'importe quelle section du tube formé par les trajectoires soit constant.

Considérons maintenant le schéma de la fig. 83. Supposant qu'entre les points D et P soit appliqué un champ magnétique dirigé suivant l'axe OZ. En D on dispose un diaphragme à travers lequel sont injectés les atomes. La largeur de la fente du diaphragme est ΔZ_0. Le jet d'atomes passant par D se scindera en plusieurs faisceaux. Les atomes qui se trouveront dans un état de moment magnétique $\mathfrak{M}_m=0$ progresseront sans être soumis à des forces extérieures. Les équations (111.5) et (111.6) définissent le faisceau d'atomes qui ne subissent aucune déviation. Les atomes dont l'état est tel que $\mathfrak{M}_m\neq 0$ forment des faisceaux atomiques déviés par rapport à la direction du premier faisceau (on a représenté sur la fig. 83 deux faisceaux ayant subi des déviations différentes).

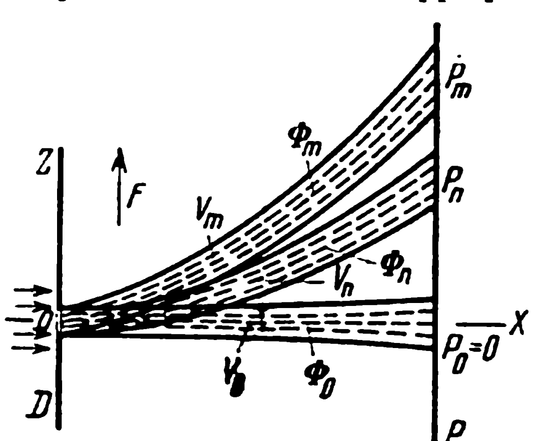


Fig. 83. Schéma utilisé dans la théorie des expériences de Stern et Gerlach.

Il est important de noter que le moment magnétique $\mathfrak{M}_m$ varie de manière discontinue lorsqu'on passe d'un état à un autre; c'est ce qui

détermine la séparation des atomes en faisceaux et permet par observation de leurs points d'impact P sur un écran (ou sur une plaque photosensible) de définir l'état ψ_m dans lequel peuvent se trouver ces différents atomes et de définir par conséquent leurs états stationnaires. Les trajectoires des différents faisceaux atomiques se laissent aisément calculer à l'aide des équations (111.5) et (111.6), compte tenu de la position D du diaphragme, de sa forme et de la répartition initiale des vitesses des atomes.

On peut tout aussi bien utiliser directement les équations de Newton

$$\left.\begin{aligned} M\frac{d^2X}{dt^2} &= -\frac{\partial E_{nlm}}{\partial X}, \\ M\frac{d^2Y}{dt^2} &= -\frac{\partial E_{nlm}}{\partial Y}, \\ M\frac{d^2Z}{dt^2} &= -\frac{\partial E_{nlm}}{\partial Z}. \end{aligned}\right\} \tag{111.7}$$

Nous admettrons que l'intensité du champ magnétique $\mathcal{H}$ ne dépend que de la coordonnée z (tout au moins le long de la majeure partie de la droite DP). On tire alors de (111.7)

$$X = vt + X_0, \tag{111.8}$$

$$Y = Y_0, \tag{111.8'}$$

$$Z_m = -\frac{1}{2M}\frac{\partial E_{nlm}}{\partial Z}t^2 + Z_0, \tag{111.8''}$$

où v est la vitesse des atomes (nous supposons qu'au début ils se déplacent parallèlement à OX et que dans les limites de la région à l'intérieur de laquelle se propagent les atomes le gradient de champ $\frac{d\mathcal{H}}{dZ}$ est presque constant). En désignant par l la longueur du segment DP on calcule à l'aide de (111.2) la déviation des faisceaux

$$Z_m - Z_0 = -\frac{1}{2M}\frac{e\hbar}{2\mu c}(m \pm 1)\frac{d\mathcal{H}}{dZ}\frac{l^2}{v^2}. \tag{111.9}$$

Ce calcul n'est qu'approximatif. Effectivement les atomes qui sont passés par le diaphragme au lieu de se propager le long de trajectoires classiques, se dispersent.

Afin de tenir compte de cet effet on doit arriver à une meilleure approximation dans la résolution de l'équation (111.3) en tenant compte des termes en S_{nlm} et ρ_{nlm} renfermant les premières puissances de $\hbar$ (cf. § 35). Nous nous en abstiendrons cependant en nous contentant de procéder à quelques estimations.

Soit ΔZ_0 la largeur du faisceau dans la direction OZ. Conformément à la relation d'incertitude

$$\Delta Z_0\,\Delta p_z > \frac{\hbar}{2} \tag{111.10}$$

la composante le long de OZ de la vitesse des atomes ne saurait être nulle (la même observation a été admise dans le calcul classique). Si la valeur moyenne $\overline{p_z} = 0$, il s'ensuit de (111.10) que $\Delta Z_0 \cdot Mv_z > \frac{\hbar}{2}$, soit

$$v_z > \frac{\hbar}{2M \cdot \Delta Z_0}. \tag{111.10'}$$

Lors de la traversée pendant le temps t de la région où règne le champ magnétique la largeur du faisceau ΔZ augmente par suite de la dispersion des valeurs de v_z et devient égale à

$$\Delta Z_t \approx v_z t > \frac{\hbar t}{2M \cdot \Delta Z_0}. \tag{111.11}$$

Pour pouvoir préciser auquel des états E_{nlm} ou E_{nlm}' appartient un atome atteignant l'écran P il faut que $| Z_m' - Z_m | \gg \Delta Z_t$, ce qui d'après (111.8'') revient à exiger que

$$\frac{t^2}{2M} \left| \frac{\partial E_{nlm'}}{\partial Z} - \frac{\partial E_{nlm}}{\partial Z} \right| \gg \frac{\hbar t}{2M \cdot \Delta Z_0} \tag{111.12}$$

ou encore que

$$\left| \frac{\partial E_{nlm'}}{\partial Z} \Delta Z_0 - \frac{\partial E_{nlm}}{\partial Z} \Delta Z_0 \right| t \gg \hbar. \tag{111.13}$$

Or comme E_{nlm} et $E_{nlm'}$ ne dépendent que faiblement de Z

$$| E_{nlm'} - E_{nlm} | > \left| \frac{\partial E_{nlm}'}{\partial Z} \Delta Z_0 - \frac{\partial E_{nlm}}{\partial Z} \Delta Z_0 \right|,$$

on peut exprimer l'inégalité (111.13) comme suit

$$| E_{nlm'} - E_{nlm} | \, t > \hbar. \tag{111.14}$$

Cela signifie que pour pouvoir distinguer les états stationnaires d'un atome $E_{nlm'}$ et E_{nlm}, les mesures doivent durer un temps t suffisamment grand

$$t > \frac{\hbar}{| E_{nlm'} - E_{nlm} |}. \tag{111.15}$$

Nous reviendrons encore sur ce résultat au § 112.

Pour conclure l'étude de la théorie du procédé de détermination des états stationnaires des atomes basé sur la déviation d'un jet atomique par un champ extérieur, nous examinerons un cas plus compliqué, où la fonction d'onde initiale représente un état d'énergie indéterminée.

Selon la théorie générale la probabilité d'observer expérimentalement pour ces états-là une énergie E_n est égale à $| c_n |^2$, c_n étant l'amplitude du développement de ψ suivant les fonctions propres de l'opérateur de l'énergie [1]). Voyons dans quel rapport se trouve cette assertion avec la déter-

[1]) Pour simplifier nous groupons les désignations de tous les nombres quantiques dans le symbole n.

mination de l'énergie par le procédé de déviation des faisceaux atomiques. Si l'état interne du système est $\psi_n(x, y, z)$, la fonction d'onde totale, compte tenu du mouvement du centre de masse, est:

$$\Psi(X, Y, Z, x, y, z) = \Phi_n(X, Y, Z)\,\psi_n(x, y, z), \tag{111.16}$$

Φ_n étant défini par l'équation (111.3) ou plus généralement par (110.11). Si l'état ψ est une superposition d'états ψ_n, en raison de la linéarité des équations de la mécanique quantique, la fonction d'onde globale sera de la forme

$$\Psi(X, Y, Z, x, y, z) = \sum_n c_n \Phi_n(X, Y, Z)\,\psi_n(x, y, z). \tag{111.17}$$

Dans nos expériences nous déterminons directement non pas l'énergie interne de l'atome, qui est la grandeur qui nous intéresse, mais sa position X, Y, Z. Calculons la probabilité de présence de l'atome dans une région

$$X, X + dX, \quad Y, Y + dY, \quad Z, Z + dZ.$$

Cette probabilité est égale à:

$$w(X, Y, Z)\,dX\,dY\,dZ = dX\,dY\,dZ \int |\Psi|^2\,dx\,dy\,dz =$$
$$= \sum_n |c_n|^2\,|\Phi_n|^2\,dX\,dY\,dZ. \tag{111.18}$$

La mesure de l'énergie E_n de l'atome consiste à décider à quel faisceau appartient l'atome considéré (cf. fig. 78). Chacun des faisceaux se trouve caractérisé par sa fonction $\Phi_n(X, Y, Z)$. Afin que l'étude expérimentale considérée permette réellement de mesurer l'énergie d'un atome, il importe que les différents faisceaux soient bien séparés les uns des autres, ce qui revient à exiger qu'en différentes régions de l'espace les fonctions $\Phi_n(X, Y, Z)$ soient non nulles (il faut donc que soit respectée la condition (111.15)).

Déterminons maintenant la probabilité w_m d'appartenance d'un atome à un faisceau m donné. On doit intégrer (111.18) dans tout le volume de ce faisceau. En désignant par V_m ce volume, nous avons:

$$w_m = \int_{V_m} w(X, Y, Z)\,dX\,dY\,dZ =$$
$$= \sum_n |c_n|^2 \cdot \int_{V_m} |\Phi_n|^2\,dX\,dY\,dZ. \tag{111.19}$$

Si tous les faisceaux sont bien séparés, seront nulles toutes les intégrales, sauf

$$\int_{V_m} |\Phi_m|^2\,dX\,dY\,dZ,$$

qui est égale à l'unité, du fait que Φ_m est normée. Nous arrivons ainsi au résultat suivant

$$w_m = | c_m |^2. \tag{111.20}$$

Mais w_m est précisément la probabilité de ce que l'énergie de l'atome est égale à E_m (puisque les atomes d'énergies différentes appartiennent à des faisceaux différents). Aussi le procédé de détermination de l'énergie d'un atome qui vient d'être décrit est parfaitement conforme à l'interprétation des quantités $| c_n |^2$ comme exprimant la probabilité de trouver une énergie E_n pour l'atome. On notera que l'instrument de mesure est dans ce cas l'atome lui-même puisque son énergie interne E_n est déterminée par la position de son centre de masse.

Notons un autre fait important. Nous avons affirmé au § 16 que toute mesure a pour résultat de transformer un ensemble pur en un ensemble mixte. Il est facile de se rendre compte que dans le cas que nous étudions, c'est ce qui se produit effectivement. Calculons la probabilité de présence de l'électron au voisinage d'un point x, y, z le centre de masse de l'atome se trouvant en un point X, Y, Z donné. Nous avons

$$w(x, y, z, X, Y, Z) = | \Psi |^2 = \sum_n \sum_m c_n c_m^* \psi_n(x, y, z)\, \psi_m^*(x, y, z) \times \\ \times \Phi_n(X, Y, Z)\, \Phi_m^*(X, Y, Z). \tag{111.21}$$

Dans la région où il y a recouvrement des fonctions Φ_n et Φ_m, il se produit une interférence des états ψ_n et ψ_m, de sorte que la valeur de w dépend des phases c_n et c_m^*. Dans une région où Φ_n et Φ_m ne se recouvrent pas (mesure!) nous obtenons

$$w(x, y, z, X, Y, Z) = | \Psi |^2 = \\ = \sum_n | c_n |^2 \, | \psi_n(x, y, z) |^2 \, | \Phi_n(X, Y, Z) |^2, \tag{111.21'}$$

et nous voyons que les phases c_n n'y figurent plus. La probabilité w se compose de façon non cohérente à partir de ψ_n, comme cela se produit dans le cas d'un ensemble mixte (cf. § 16).

§ 112. Collisions non élastiques d'un électron avec un atome. Détermination de l'énergie des états stationnaires des atomes par la méthode de collision

Une des applications de la théorie du mouvement de plusieurs corps est le calcul des collisions interatomiques non élastiques. Nous nous trouvons en présence de ce type de collision dans les expériences de Franck et Hertz (§ 3), mais le procédé de calcul que nous nous proposons d'exposer ne peut être directement appliqué à ces expériences. La raison en est que nous admettrons que l'électron qui entre en collision avec un atome possède une énergie notablement plus grande que celle de l'électron appartenant

à cet atome (à cette condition on pourra mettre en œuvre la théorie de perturbation). L'opérateur de l'énergie totale des deux électrons [1]) est de la forme

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \hat{H}(\mathbf{r}_1) + \hat{H}(\mathbf{r}_2) + \hat{W}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \hat{H}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \hat{W}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (112.1)$$

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 + U(r_1), \quad (112.2)$$

$$\left.\begin{aligned} \hat{H}(\mathbf{r}_2) &= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2, \\ \hat{W}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= U(r_2) + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \end{aligned}\right| \quad (112.3)$$

$U(r_1)$ représente ici l'énergie que possède l'électron appartenant à l'atome dans le champ du noyau et des autres électrons atomiques; $\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$ est l'énergie d'interaction électrostatique de l'électron de l'atome et de l'électron incident, tandis que $U(r_2)$ est l'énergie de ce dernier électron dans le champ créé par le noyau et les autres électrons de l'atome. Les autres quantités figurant dans ces équations ont leurs significations usuelles.

Nous supposons que l'énergie cinétique de l'électron incident est tellement grande que nous pouvons assimiler toutes ses interactions avec l'atome W à des perturbations. L'équation de Schrödinger décrivant le mouvement non perturbé sera alors de la forme

$$\hat{H}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\,\psi^0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_2) = E\psi^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (112.4)$$

et aura pour solution

$$\psi^0_{n, \mathbf{p}_0}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi^0_n(\mathbf{r}_1)\,\psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}_2), \quad (112.5)$$

$$E = E_n^0 + \frac{p_0^2}{2\mu}, \quad (112.6)$$

où ψ^0_n est la fonction d'onde de l'état stationnaire de l'électron appartenant à l'atome et correspondant à une énergie E^0_n; $\psi_{\mathbf{p}_0}$ représente l'onde de De Broglie caractérisant le mouvement libre de l'électron incident dont l'impulsion est $\mathbf{p}_0$.

Nous chercherons à déterminer la probabilité de passage de notre système de deux électrons dans un autre état:

$$\psi^0_{m\mathbf{p}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi^0_m(\mathbf{r}_1)\,\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_2). \quad (112.7)$$

Pour calculer cette probabilité nous utiliserons la théorie des transitions quantiques déclenchées par une perturbation indépendante du temps (§ 85). C'est l'énergie W (112.3) qui joue ici le rôle de perturbation. Calcu-

[1]) Nous pouvons négliger le mouvement de l'atome tout entier pour la raison que la masse du noyau est très grande devant celle de l'électron.

lons d'abord l'élément de matrice de cette perturbation pour la transition n, $\mathbf{p}_0 \to m$, $\mathbf{p}$. Nous avons

$$W_{m\mathbf{p},\, n\mathbf{p}_0} = \iint dv_1\, dv_2\, \psi^{0*}_{m\mathbf{p}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \left(U(r_2) + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \psi^0_{n\,\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \qquad (112.8)$$

(dv_1, dv_2 indiquent ici que l'on doit intégrer par rapport aux coordonnées du premier et du second électron). Intégrons d'abord par rapport à dv_1. Introduisons la quantité

$$\rho_{mn}(\mathbf{r}_1) = -e\psi^{0*}_m(\mathbf{r}_1)\, \psi^0_n(\mathbf{r}_1). \qquad (112.9)$$

Nous désignerons cette quantité sous le nom d'élément de matrice de la densité de charge pour la transition $n \to m$ (il est clair que ρ_{mn} est la valeur moyenne de la densité à l'état ψ^0_n). Compte tenu de l'orthogonalité des fonctions ψ^0_n nous obtenons

$$\int dv_1 \psi^{0*}_m(\mathbf{r}_1) \cdot \psi^0_n(\mathbf{r}_1) \left(U(r_2) + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) =$$

$$= U(r_2)\delta_{mn} - e \int \frac{\rho_{mn}(\mathbf{r}_1)\, dv_1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = V_{mn}(\mathbf{r}_2). \qquad (112.10)$$

La dernière quantité peut être considérée comme l'élément de matrice de l'énergie potentielle de l'électron incident (2) lors de la collision dans le champ créé par le noyau et l'électron (1) de l'atome cible.

Si $m = n$ la collision serait élastique. V_{nm} se confond alors avec l'énergie de perturbation que nous avons invoquée au § 79 dans la théorie de la diffusion élastique des électrons. En portant $V_{mn}(\mathbf{r}_2)$ dans (112.8) et en remarquant que

$$\psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}_2) = \frac{e^{i\frac{\mathbf{p}_0 \mathbf{r}_2}{\hbar}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}, \quad \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_2) = \frac{e^{i\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}_2}{\hbar}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}, \qquad (112.11)$$

il vient

$$W_{m\mathbf{p},\, n\mathbf{p}_0} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int dv_2\, V_{mn}(\mathbf{r}_2)\, e^{i\frac{(\mathbf{p}_0 - \mathbf{p})\mathbf{r}_2}{\hbar}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} F_{mn}(\mathbf{K}), \qquad (112.12)$$

$\mathbf{K}$ représente le vecteur

$$\mathbf{K} = \frac{\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}}{\hbar} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}, \qquad (112.13)$$

$\mathbf{k}_0$ et $\mathbf{k}$ sont les vecteurs d'onde de l'électron avant et après collision.

Pour évaluer la probabilité de transition par unité de temps (seconde) de l'état initial E_n, p^0_x, p^0_y, p^0_z dans l'état final E_m, p, $d\Omega$ ($d\Omega$ est l'élément d'angle solide à l'intérieur duquel se situe la direction de l'impulsion $\mathbf{p}$ de l'électron après collision), nous appliquerons la formule (85.3). La densité d'états rapportée à l'intervalle des valeurs de l'énergie totale et

que nous avons désignée par $\rho(E)$ dans la formule (85.3) sera la même que dans le cas d'un seul électron (cf. (84.23)), puisque

$$dE = d\left(E_m + \frac{p^2}{2\mu}\right) = d\left(\frac{p^2}{2\mu}\right).$$

Par conséquent $\rho(E) = \mu p$. Aussi conformément à (85.3) et (112.12) nous avons

$$P_{n\mathbf{p}_0}(m, \mathbf{p})\, d\Omega = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{(2\pi\hbar)^6} \left| F_{mn}(\mathbf{K})^2 \mu p\, d\Omega. \qquad (112.14)$$

Pour passer de la probabilité de transition par unité de temps à la valeur de la section efficace $\sigma(\mathbf{p}_0, \mathbf{p}, \theta, \varphi)$ correspondant à la transition $\mathbf{p}_0 \to \mathbf{p}$, $d\Omega$, on doit utiliser une autre normation des fonctions de l'électron incident. On doit les normer de telle sorte que le flux par cm² et par seconde soit égal à l'unité. Il suffit pour cela de remplacer (112.11) par

$$\psi'_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}_2) = \frac{e^{i\frac{\mathbf{p}_0\mathbf{r}_2}{\hbar}}}{\sqrt{v_0}}, \qquad (112.11')$$

où v_0 est la vitesse de l'électron incident

$$v_0 = \frac{|\mathbf{p}_0|}{\mu} = \frac{p_0}{\mu}. \qquad (112.15)$$

Les fonctions (112.11) et (112.11') ne se distinguent que par le facteur

$$\psi'_{\mathbf{p}_0} = \psi_{\mathbf{p}_0}(2\pi\hbar)^{3/2} \sqrt{\frac{\mu}{p_0}}.$$

Puisque dans la formule (112.14) définissant la probabilité la fonction initiale figure au carré, en passant de la normation (112.11) à la normation (112.11'), on verra apparaître dans la formule (112.14) le facteur $(2\pi\hbar)^3 \frac{\mu}{p_0}$. Simultanément la probabilité $P_{n\mathbf{p}_0}(m, \mathbf{p})$ acquiert les dimensions d'une surface. Etant donné que la normation que nous venons d'adopter pour l'onde incidente est justement celle que l'on utilise dans les calculs de la section efficace (flux égal à une particule par seconde par cm²), la probabilité calculée se confond avec la section efficace. Compte tenu de ces considérations nous pouvons écrire la formule de la section efficace sous la forme

$$\sigma_{n\mathbf{p}_0}(m, \mathbf{p})\, d\Omega = \frac{p}{p_0}\left(\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\right)^2 |F_{mn}(\mathbf{K})|^2\, d\Omega. \qquad (112.16)$$

La condition de résonance qui coïncide avec la loi de conservation de l'énergie pour le cas où la perturbation est indépendante du temps, s'écrit alors

$$E_n + \frac{p_0^2}{2\mu} = E_m + \frac{p^2}{2\mu}. \qquad (112.17)$$

Dans le cas d'une diffusion élastique $m = n$, $p = p_0$ et la formule (112.16) devient identique à celle que nous avons établie au § 78 par la méthode des états stationnaires. Dans le cas d'une diffusion non élastique le facteur atomique F_{mn} se présente sous une forme différente (cf. 112.12). D'autre part la formule de σ comporte le facteur p/p_0, dont la signification se dégage des considérations suivantes. Le produit $\sigma\, d\Omega$ représente le rapport du flux incident et du flux diffusé dans l'angle solide $d\Omega$. Dans ce rapport des flux figure un rapport de vitesses qui est précisément égal à p/p_0 et qui s'élimine pour le cas d'une diffusion élastique. En désignant p par p_{mn}, K par $\mathbf{K}_{mn} = \frac{\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_{mn}}{\hbar}$, on écrit souvent la formule (112.16) sous la forme:

$$\sigma_{mn}(\theta, \varphi)\, d\Omega = \frac{p_{mn}}{p_0} \left(\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\right) \cdot |F_{mn}(\mathbf{K}_{mn})|^2\, d\Omega. \qquad (112.16')$$

En intégrant par rapport à tous les angles de diffusion $d\Omega$ envisageables, on obtient la valeur de la section efficace pour toute collision, lors de laquelle l'énergie de l'électron varie d'une quantité $E_m - E_n$, l'atome passant alors de l'état E_n à l'état E_m:

$$\sigma_{mn} = \int_{4\pi} \sigma_{mn}(\theta, \varphi)\, d\Omega. \qquad (112.18)$$

Si E_n désigne l'état normal le plus bas de l'atome, l'électron incident ne peut qu'exciter l'atome ($E_m > E_n$). On appelle alors σ_{mn} s e c t i o n e f f i c a c e d' e x c i t a t i o n d e l' a t o m e. La fig. 84 représente une dépendance typique de la section efficace avec l'énergie des électrons. En appliquant la loi de conservation (112.17) on arrive à déterminer, par mesure de la variation de l'énergie des électrons incidents $\frac{p^2}{2\mu} - \frac{p_0^2}{2\mu}$ les valeurs de $E_m - E_n$ et de déterminer ainsi le spectre énergétique de l'atome. C'est ce qui a été réalisé pour la première fois dans les expériences de Franck et Hertz.

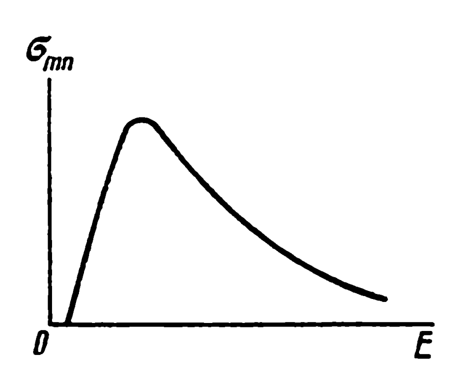


Fig. 84. Dépendance de la section efficace σ_{mn} d'excitation des atomes par les impacts d'électrons avec l'énergie des électrons E.

Si on adopte, comme c'est l'usage, en qualité de zéro dans l'échelle des énergies de l'électron de l'atome la frontière de séparation entre le spectre discret et le spectre continu ($m = \infty$), la mesure de l'énergie perdue par les électrons incidents $\frac{p^2}{2\mu} - \frac{p_0^2}{2\mu}$ correspondant au début de l'ionisation de l'atome (marquée par l'apparition d'électrons secondaires), permet de déterminer l'énergie de l'état initial de l'atome (avant collision). Dans ce cas nous tirons en effet de (112.17):

$$E_n = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{p_0^2}{2\mu} + E_\infty = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{p_0^2}{2\mu}. \qquad (112.17')$$

Nous voyons donc que nous pouvons fort bien déterminer l'état stationnaire de l'atome. Ce procédé de mesure se distingue du procédé de diffusion d'un jet atomique par un champ extérieur, par ce qu'*après mesure l'état de l'atome se trouve modifié* (par exemple, il se produit une ionisation), tandis que dans le procédé de diffusion l'état de l'atome ne change pas.

On doit remarquer que pour déterminer l'énergie de l'atome par la méthode des collisions, on doit y consacrer un certain temps minimum, de même d'ailleurs que dans la méthode de déflexion. La méthode de mesure se base en effet sur la loi de conservation de l'énergie (112.17); or cette loi exige que dans les formules définissant les probabilités de transition figure une fonction delta (cf. § 84, formules (15), (16) et (17) dans lesquelles on posera $\hbar\omega = 0$).

En fait nous avons affaire non pas à une fonction delta, mais à une approximation de cette fonction (84.14):

$$\delta'(E - E_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\sin \frac{(E - E_0)\,t}{\hbar}}{E - E_0}, \tag{112.19}$$

qui ne s'identifie avec $\delta(E - E_0)$ que pour $t \to \infty$. La fonction $\delta'(E - E_0)$ n'est différente de zéro que pour une gamme de différence d'énergie $\Delta(E - E_0)$ telle que

$$\Delta(E - E_0)\cdot t \approx \hbar,$$

mais devient petite pour

$$\Delta(E - E_0)\cdot t \gg \hbar, \tag{112.20}$$

ce qui signifie que la *différence entre l'énergie initiale E_0 et l'énergie finale E est alors sujette à une certaine indétermination*, qui dépend de l'intervalle de temps t séparant le début de la mesure (début de l'interaction de l'électron incident avec l'atome) et la fin de la mesure (mesure de l'énergie de l'électron incident après collision).

Supposons maintenant que nous connaissions avec précision l'énergie de l'électron incident avant et après collision. On peut tirer alors de (112.20) une corrélation entre la durée t de la mesure et l'indétermination $\Delta(E_n - E_{n'})$ portant sur la différence entre l'énergie initiale et finale du système à l'étude (de l'atome):

$$\Delta(E_n - E_{n'})\cdot t \gg \hbar. \tag{112.21}$$

Afin de déterminer les niveaux quantiques de notre système (expérience de Franck et Hertz) nous devons encore fixer la valeur de l'énergie finale. Pour ce faire nous enregistrerons tous les cas où par suite de la collision l'atome subit une ionisation ($E_{n'} > 0$) et nous mesurerons l'énergie de l'électron éjecté de l'atome. Dans ces conditions toute l'indétermination se concentre sur l'état initial et nous obtenons de (112.21)

$$\Delta(E_n)\cdot t \gg \hbar. \tag{112.21'}$$

Pour préciser quelle était l'énergie de l'atome avant collision (E_n ou E_m) il faut évidemment que $\Delta(E_n) < |E_n - E_m|$, soit

$$|E_n - E_m| \cdot t > \hbar. \tag{112.22}$$

Donc, pour préciser l'état dans lequel se trouvait l'atome avant collision il faut que la durée de la mesure soit suffisamment grande (on suppose que l'énergie après expérience est connue). Si par contre on se contente de ne déterminer que l'énergie avant l'expérience (c.-à-d. l'énergie de l'état initial) ou que l'énergie après l'expérience, la corrélation (112.21') cesse d'être valable.

§ 113. Loi de conservation de l'énergie et rôle spécifique du temps en mécanique quantique

Selon la formulation classique de la loi de conservation de l'énergie, l'énergie d'un système fermé reste invariable; il en résulte qu'en désignant par E_0 l'énergie à l'instant $t = 0$, et par E_t l'énergie à l'instant t, on a

$$E_0 = E_t. \tag{113.1}$$

En mécanique quantique on exprime la loi de conservation de l'énergie d'une manière analogue. D'après ce qui a été dit au § 33 l'énergie est une intégrale de mouvement et la probabilité $w(E, t)$ de trouver à un instant t une valeur E de l'énergie est indépendante du temps:

$$\frac{dw(E, t)}{dt} = 0. \tag{113.2}$$

Cette formulation de la loi de conservation de l'énergie admet qu'il est possible de déterminer l'énergie à un instant donné sans qu'elle s'en trouve affectée de façon incontrôlable. En mécanique classique la possibilité d'une telle détermination apparaît comme indubitable. Par contre, en mécanique quantique où l'intervention de l'appareil de mesure donne lieu en général à une variation de l'état du système, une telle possibilité n'est nullement évidente.

L'étude des dispositifs utilisés pour les mesures d'énergie que nous avons décrits aux §§ 111 et 112, montre qu'il n'est possible de mesurer l'énergie sans qu'elle en soit modifiée, qu'avec une erreur

$$\Delta E \geqslant \frac{\hbar}{\tau}, \tag{113.3}$$

τ étant la durée d'une mesure. Ces considérations ne nuisent en rien à la validité de la loi de conservation de l'énergie, puisque celle-ci est une intégrale de mouvement et que nous disposons d'un temps aussi long que l'on veut pour procéder à des mesures de longue durée. Si, par exemple, nous effectuons une mesure pendant un temps τ puis nous abandonnerons le système à lui-même pendant un temps T, après quoi on redéterminera

l'énergie, il s'ensuit de la loi de conservation de l'énergie (112.2) que le résultat de cette deuxième mesure coïncidera à $\Delta E \approx \frac{\hbar}{\tau}$ près avec le résultat de la première mesure. Si par contre on n'exige pas que l'énergie ne soit pas affectée par la mesure, il n'existe aucune limitation à la précision de mesures instantanées, puisqu'alors la corrélation (113.3) ne renferme que l'indétermination ΔE sur la différence des énergies *avant et après l'expérience* (cf. (112.21)). Aussi peut-on arriver à une connaissance aussi précise que l'on veut de l'énergie à un instant donné, à condition de se contenter de connaître la valeur de l'énergie soit avant, soit après l'expérience. On peut, par exemple, déterminer l'énergie à l'instant $t = 0$, après une expérience et à un instant $t = T$ avant l'expérience. Il s'ensuit alors de la loi de conservation de l'énergie que les deux valeurs de l'énergie doivent être égales entre elles.

Pour conclure ces considérations sur l'énergie, nous noterons encore qu'il *n'existe pas* en mécanique quantique de corrélation entre l'indétermination ΔE sur la valeur E de l'énergie à un instant donné t et la précision Δt avec laquelle a été fixé cet instant

$$\Delta E \cdot \Delta t \geqslant \frac{\hbar}{2}, \tag{113.4}$$

semblable à la corrélation entre l'impulsion et la coordonnée de position

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geqslant \frac{\hbar}{2}. \tag{113.5}$$

De même on n'y connaît pas la corrélation $t \cdot \hat{H} - \hat{H} \cdot t = i\hbar$, bien que l'on connaisse la corrélation $x\hat{P}_x - \hat{P}_x x = i\hbar$.

On aurait pu s'attendre à l'existence d'une telle corrélation que si on pouvait faire correspondre à l'énergie E un opérateur $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$, analogue à l'opérateur $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ qui accompagne l'impulsion p_x. Effectivement, en mécanique quantique l'opérateur de l'énergie $\hat{H}$ est une « fonction » des opérateurs de l'impulsion et des coordonnées: $\hat{H} \equiv \hat{H}(\hat{P}_x, \hat{P}_y, \hat{P}_z, x, y, z)$. Aussi du point de vue des principes généraux de la mécanique quantique l'énergie est une grandeur pouvant avoir à un instant donné une valeur bien déterminée, et le temps t n'est pas un opérateur à la différence des coordonnées x, y, z.

Et cependant on peut obtenir la corrélation (113.4) en attribuant à ΔE et Δt une signification convenable. Donnons-en quelques exemples. Soit un groupe d'ondes (cf. §§ 7 et 14) se déplaçant avec une vitesse de groupe v et dont l'étendue est Δx (ce qui revient à une indétermination sur sa coordonnée). Introduisons le temps $\Delta t = \Delta x / v$ durant lequel le groupe dépasse un point donné x de l'espace. Comme

$$\Delta E = \Delta \frac{p_x^2}{2\mu} = v \cdot \Delta p_x, \tag{113.6}$$

nous tirons de (113.5)

$$v \Delta p_x \cdot \frac{\Delta x}{v} = \Delta E \cdot \Delta t \geqslant \frac{\hbar}{2}. \tag{113.7}$$

Ici ΔE représente l'indétermination sur la valeur de l'énergie et Δt la durée de passage du groupe par le point prédéterminé x de l'espace. On peut le définir autrement: t est le temps pendant lequel la valeur moyenne $\bar{x}$ varie d'une quantité égale à l'indétermination Δx sur la coordonnée du point.

Un autre exemple de corrélation de la forme (113.4) est fourni par le phénomène de désintégration que nous avons étudié au § 99, où un certain état initial donné $\psi(x, 0)$ disparaît totalement. Nous y avons montré qu'en identifiant l'indétermination ΔE sur l'énergie à la largeur $\Delta E = \hbar\lambda/2$ du niveau quasi stationnaire, et le temps Δt au *temps de vie de l'état de l'atome* $\tau = 1/\lambda = \Delta t$, les quantités ΔE et Δt sont liées entre elles par la corrélation (113.4) (cf. formule (99.31)).

L. Mandelstamm et I. Tamm ont démontré [1]) que les exemples que nous venons de considérer sont des cas particuliers d'une interprétation généralisée de la corrélation (113.4); cette interprétation est la suivante: soit L une grandeur mécanique quelconque, mais qui n'est pas une intégrale de mouvement. Si l'état considéré *n'est pas un état stationnaire*, la valeur moyenne $\bar{L}$ doit varier avec le temps. Soit Δt l'intervalle de temps pendant lequel la valeur moyenne $\bar{L}$ aura varié d'une quantité égale à l'indétermination ΔL (ΔL est égale à la racine carrée de l'écart $\overline{(\Delta L)^2}$: $\bar{L}(t + \Delta t) - \bar{L}(t) | = \Delta L$). Dans ces conditions Δt est liée à l'indétermination ΔE sur la valeur de l'énergie par la relation (113.4) ($\Delta E = \sqrt{\overline{(\Delta E)^2}}$).

[1]) Izv. Ak. Naouk; sc. phys. **9**, 122 (1945).

CHAPITRE XIX

SYSTÈMES DE PARTICULES IDENTIQUES

§ 114. Principe d'identité des microparticules

Nous allons passer maintenant à l'étude de systèmes constitués de particules identiques. Nous entendons par particules identiques des particules ayant même masse m, même charge e, même spin s, etc.; placées dans les mêmes conditions (champ extérieur, présence d'autres particules, etc.) ces particules se comportent toutes de la même manière.

Du point de vue de l'atomisme il est tout naturel, mais non indispensable, de considérer que tous les exemplaires de particules d'une même espèce (électrons, protons, neutrons, etc.) sont parfaitement identiques entre elles. En effet la mesure des grandeurs caractérisant les particules (m, e, s) s'effectue évidemment à une imprécision près (Δm, Δe, Δs), de sorte qu'il est toujours légitime de supposer que les différents exemplaires de particules peuvent différer les uns des autres, tout au moins dans les limites des erreurs de mesure.

On ne pourrait affirmer si tous les exemplaires de particules d'une sorte donnée sont ou ne sont pas identiques que si le comportement d'un ensemble de particules identiques différait qualitativement de celui d'un autre ensemble de particules se distinguant aussi peu qu'on le voudrait de celles du premier ensemble. La mécanique quantique aboutit précisément à ce que les propriétés d'un ensemble de particules identiques diffèrent qualitativement des propriétés d'un ensemble de particules différentes. Aussi, en s'appuyant aussi bien sur la mécanique quantique que sur l'expérience, arrive-t-on à trancher la question, à première vue insoluble, de savoir si tous les exemplaires de particules d'une espèce donnée sont identiques entre elles ou ne le sont pas.

Pour se faire une idée des raisonnements invoqués pour trancher cette question, nous devons commencer par étudier certaines particularités de comportement de collections de particules de même espèce. Considérons une collection de N particules identiques. Désignons par q_k les coordonnées de la k-ième particule, en entendant par le symbole q_k les trois coordonnées du centre de masse de la particule k (x_k, y_k, z_k); puis on aura à utiliser une quatrième coordonnée caractérisant le spin (s_k) de la particule si celle-ci est une particule à spin.

Désignons par m la masse des particules, par $U(q_k, t)$ l'énergie qu'elles possèdent dans un champ extérieur, et par $W(q_k, q_j)$ l'énergie d'interaction des particules k et j; le hamiltonien d'un système de telles particules sera

$$\hat{H}(q_1, q_2, \ldots, q_k, \ldots, q_i, \ldots, q_N, t) = \\ = \sum_{k=1}^{N}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_k^2 + U(q_k, t)\right] + \sum_{k>j=1}^{N} W(q_k, q_j). \qquad (114.1)$$

Notre hypothèse concernant l'identité de toutes les particules s'exprime dans cette équation par ce que l'on a posé que la masse m, l'énergie par rapport à un champ extérieur U et l'énergie d'interaction W ont mêmes valeurs pour toutes les particules. Cette particularité du hamiltonien se conserve quel que soit le champ extérieur: les particules identiques sont sujettes aux mêmes actions exercées par un champ extérieur quel qu'il soit.

Il n'est pas bien commode de s'appuyer sur une forme particulière du hamiltonien [1]) (114.1) quand on se fixe pour but de tirer des conclusions d'une portée générale. On doit arriver à exprimer le fait que le hamiltonien caractérise un système de particules identiques sans que sa forme l'explicite.

Partant de (114.1) il est facile de préciser quelle doit être obligatoirement le caractère général du hamiltonien d'un système de particules identiques. Si nous permutons dans le hamiltonien (114.1) les coordonnées de la k-ième particule (q_k) et de la j-ième (q_j), le hamiltonien n'en sera pas modifié. En effet une telle permutation des coordonnées ne conduit qu'à une permutation des termes (relatifs à tous les couples (j, k) des N particules) constituant les sommes figurant dans le hamiltonien

$$\hat{H}(q_1, q_2, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t) = \\ = \hat{H}(q_1, q_2, \ldots, q_j, \ldots, q_k, \ldots, q_N, t). \qquad (114.2)$$

S'il se trouvait parmi les N particules ne soit-ce qu'une seule qui soit différente de toutes les autres, l'égalité ci-dessus ne serait pas satisfaite précisément pour la permutation des coordonnées de cette particule-là avec n'importe quelle autre. L'égalité (114.2) exprime donc la propriété la plus générale du hamiltonien caractérisant un ensemble de particules identiques.

Cette propriété peut être formulée comme suit: *le hamiltonien d'un système de particules identiques est invariant (ou symétrique) par rapport à une permutation des coordonnées de n'importe quel couple de particules.*

Etant donné que nous aurons souvent affaire à des permutations, il serait commode d'introduire un nouvel opérateur — l'opérateur de permutation des particules $\hat{P}_{kj}$. Cet opérateur est repré-

[1]) En écrivant le hamiltonien $\hat{H}$ sous la forme (114.1) nous en avons exclu tous les champs ne dérivant pas d'un potentiel (par exemple, le champ magnétique) ainsi que les interactions dépendant des vitesses des particules (forces magnétiques). On aurait pu en tenir compte sans que les développements ultérieurs en auraient été affectés.

senté par un symbole qui indique que les coordonnées des k-ième et j-ième particules doivent être interverties. Si nous avons, par exemple, la fonction $f(\ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots)$, la mise en œuvre de cet opérateur nous donne:

$$\hat{P}_{kj} f(\ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots) = f(\ldots, q_j, \ldots, q_k, \ldots). \qquad (114.3)$$

Il est évident que c'est un *opérateur* dit *linéaire*, puisque pour pouvoir permuter les coordonnées dans une somme de deux fonctions, on doit procéder à leur permutation dans chacune des fonctions.

En utilisant l'opérateur $\hat{P}_{kj}$ l'égalité (114.2) peut s'écrire pour tous les couples de particules k, j sous la forme

$$\hat{P}_{kj}\hat{H}(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t) = \\ = \hat{H}(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t)\,\hat{P}_{kj}. \qquad (114.4)$$

Nous voyons que l'*opérateur $\hat{P}_{kj}$ est commutatif avec le hamiltonien d'un système de particules identiques*. En effet si nous faisons agir sur une fonction ψ l'opérateur $\hat{P}\hat{H}$ en vertu de (114.2), ceci est équivalent à l'action sur ψ de l'opérateur $\hat{H}\hat{P}$, étant donné que l'opérateur $\hat{P}$ ne modifie pas, selon (114.2), le hamiltonien $\hat{H}$.

En nous appuyant sur cette propriété du hamiltonien nous allons démontrer un important théorème auxiliaire concernant les fonctions d'onde décrivant l'état d'un système de particules identiques. Désignons par $\Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t)$; la fonction d'onde d'un système de N particules, qui satisfait à l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t)}{\partial t} = \\ = \hat{H}(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t) \times \\ \times \Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t). \qquad (114.5)$$

Permutons les coordonnées des particules k et j en faisant agir sur les deux membres de (114.5) l'opérateur $\hat{P}_{kj}$:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(\hat{P}_{kj}\Psi) = \hat{P}_{kj}(\hat{H}\Psi). \qquad (114.5')$$

Etant donné que le hamiltonien $\hat{H}$ d'un système de particules identiques est symétrique vis-à-vis de toute permutation de particules, nous pouvons selon (114.4) permuter dans (114.5') les opérateurs $\hat{P}_{kj}$ et $\hat{H}$. Nous obtenons alors

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(\hat{P}_{kj}\Psi) = \hat{H}(\hat{P}_{kj}\Psi). \qquad (114.6)$$

En comparant (114.6) avec l'équation initiale (114.5) nous constatons que si $\Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t)$ est solution de l'équation de Schrödinger, l'expression

$$\Psi' = \hat{P}_{kj}\Psi = \Psi(q_1, \ldots, q_j, \ldots, q_k, \ldots, q_N, t) \qquad (114.7)$$

doit être elle aussi solution de cette même équation; par conséquent aussi bien Ψ' que Ψ'' représentent des états possibles du système. La solution Ψ'' se distingue de l'autre solution Ψ' avant tout par ce que la particule k occupe l'état qui était occupé par la particule j et cette dernière occupe l'état qu'occupait la particule k. En continuant à permuter les particules nous pouvons obtenir de nouvelles solutions Ψ''', Ψ'''', . . ., qui diffèrent entre elles par la répartition des particules suivant les états qu'elles occupent.

En affirmant que la première particule se trouve dans l'état a (premier terme de la fonction d'onde) que le second occupe l'état b (deuxième terme), etc., nous nous trouvons en présence d'une difficulté inhérente à ce raisonnement. Effectivement en nous plaçant au point de vue de l'atomisme, on admet que les différents exemplaires de particules constituant le système sont identiques et que l'on ne peut les distinguer les unes des autres que par leurs états, par exemple, d'après leurs positions dans l'espace, la valeur de leur impulsion, celle de leur énergie, etc. Il est évident que l'état des particules peut varier dans le temps et elles peuvent interchanger les états occupés. Puisque la mécanique classique admet en principe qu'il est toujours possible d'observer les trajectoires des particules, il serait donc possible, en repérant à l'instant $t = 0$ les particules d'après leurs positions de préciser, par exemple, à un instant ultérieur, si la particule, à laquelle nous avons attribué le numéro un, se trouve à un endroit donné, et si la seconde particule se trouve à telle autre place. Si nous avions repéré à l'instant $t = 0$ les positions des particules, les paquets d'ondes appartenant à des particules différentes devraient s'étaler et se recouvrir mutuellement au bout d'un temps très court, de sorte que si à un instant $t > 0$

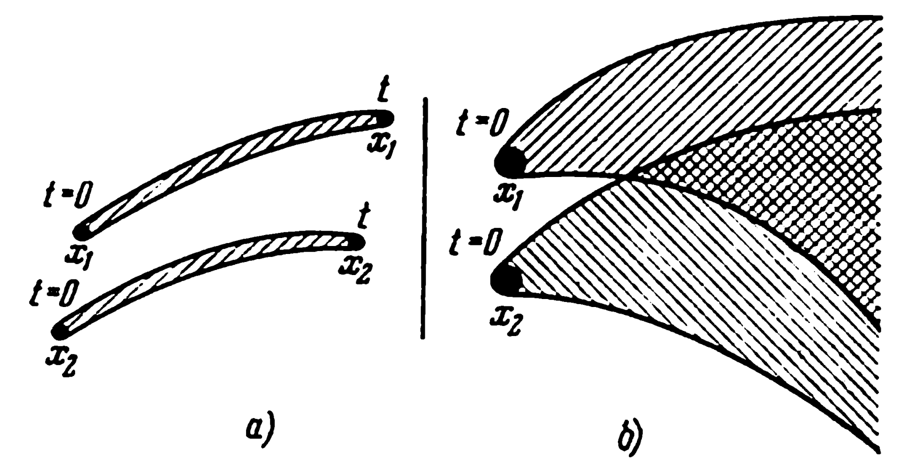
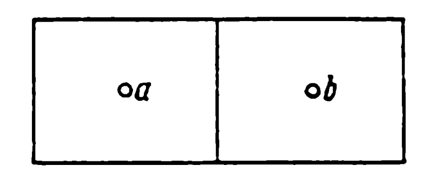


Fig. 85. Numérotation des particules d'après leurs positions spatiales.
a) selon la mécanique classique. *b)* selon la mécanique quantique. Dans la région deux fois hachurée la numérotation est confuse

on repère l'une des particules, on ne saurait plus si c'est la première ou la deuxième particule que nous avons repérée au début.

Ces considérations sont illustrées par la fig. 85. La fig. 85, *a* représente les positions x_1 et x_2 de deux particules à l'instant $t = 0$ et leur mouvement

ultérieur suivant des trajectoires classiques. La fig. 85, *b* représente les paquets d'ondes de ces particules à proximité de x_1 et de x_2 à l'instant $t = 0$ (régions hachurées) et leur diffusion ultérieure. On notera que nous n'avons hachuré que les régions où $|\Psi|^2$ a une valeur importante, ce qui laisse entendre qu'en dehors de ces régions hachurées les paquets d'ondes se recouvrent aussi, mais que $|\Psi|^2$ y a une valeur petite. Ayant décelé une particule dans la région de l'espace où les paquets d'ondes se recouvrent mutuellement, nous ne pouvons plus savoir quelle est cette particule, la première ou la seconde.



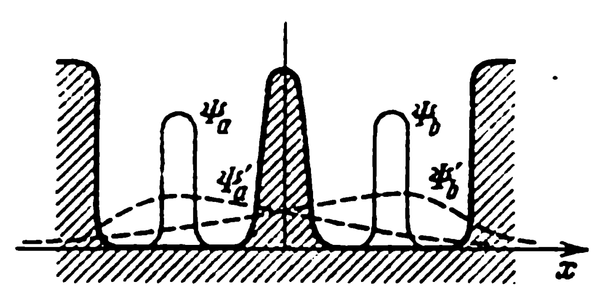


Fig. 86. Deux particules placées dans une boîte cloisonnée.

Le dessin en bas représente l'allure de la variation de l'énergie potentielle à proximité des parois et les fonctions d'onde des particules

Prenons un autre exemple. Supposons que les particules se trouvent dans une boîte partagée en deux parties par une cloison (fig. 86). En considérant les parois comme imperméables aux particules, on admet implicitement que lorsque les particules s'en approchent, leur énergie potentielle augmente. La cloison séparant la boîte en deux compartiments constitue en fait une barrière de potentiel, illustrée par le diagramme représenté fig. 86 au-dessous de la boîte. Si l'énergie des particules est plus petite que la hauteur de la barrière de potentiel, nous savons que d'après les conceptions de la physique classique, les particules ne peuvent la traverser, ce qui signifie que la paroi n'est pas transparente pour les particules. On pourrait donc discerner entre elles les particules, suivant qu'elles se trouvent dans le compartiment de gauche ou de droite de la boîte.

Mais selon la mécanique quantique il existe une certaine probabilité de ce que les particules traversent par effet tunnel toute barrière de hauteur finie. Si nous désignons par Ψ_a et Ψ_b les fonctions d'onde initiales des particules (fig. 86) on doit s'attendre à ce qu'au bout d'un certain temps elles se transforment en des fonctions Ψ_a' et Ψ_b' (représentées par des courbes en pointillé); par suite on pourrait trouver la particule *a* dans le compartiment de droite et la particule *b* dans le compartiment de gauche. Lorsque $t \to \infty$ les fonctions d'onde Ψ_a' et Ψ_b' deviennent identiques et présentent des maximums, disposés de façon symétrique par rapport à la cloison dans les deux compartiments. La probabilité de trouver la particule *a* dans l'un des compartiments est alors égale à la probabilité d'y trouver la particule *b*; il ne reste donc plus trace de l'asymétrie initiale.

Des considérations analogues peuvent être développées aussi bien dans le cas où les particules seraient repérées non par leurs positions dans

l'espace, comme nous l'avons fait ci-dessus, mais d'après d'autres indices caractérisant leurs états. Supposons, par exemple, qu'à l'instant $t = 0$ la particule a possède l'impulsion p_a, et la particule b l'impulsion p_b. Comme les états caractérisés par des impulsions données occupent tout l'espace, il existe toujours une certaine probabilité de ce que des particules entrent en collision entre elles, ce qui donnera lieu à un échange d'impulsions tel que la particule a acquerra une impulsion p_b, et la particule b une impulsion p_a.

Nous voyons ainsi que dans le domaine des phénomènes quantiques le seul moyen de discerner entre elles des particules consistant à les distinguer d'après leurs états, cesse d'être utilisable. Il serait permis d'émettre l'hypothèse que les systèmes que l'on trouve dans la nature sont organisés de telle sorte que le problème de distinction des particules est un faux problème, car les états d'un ensemble de particules identiques sont toujours tels qu'il n'est possible de parler que de l'état de l'ensemble pris en entier, sans préciser leur répartition par états. Cette hypothèse est confirmée par les faits, et nous pouvons la formuler comme suit: *dans un ensemble de particules identiques n'apparaissent que des états qui ne sont pas modifiés lors d'un échange de particules.* Cela signifie que lorsqu'on détermine une grandeur mécanique L caractérisant le système tout entier ou l'une de ses parties, la probabilité d'observer une valeur égale à L' ne varie pas si les particules échangent leurs états.

Le principe que nous venons d'énoncer ne découle d'aucune conception de mécanique quantique dont il a été question dans ce qui précède, mais nous pourrons nous rendre compte dans ce qui suit non seulement qu'il est parfaitement adéquat à la mécanique quantique, mais qu'il est indispensable pour pouvoir en tirer des conclusions conformes à l'expérience.

§ 115. Etats symétriques et antisymétriques

Soit $\Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t)$ la fonction d'onde caractérisant l'état d'un système composé de N particules identiques. Si on échange alors les états de la k-ième et de la j-ième particule, nous obtiendrons, d'après le théorème (114.7), un nouvel état possible du système qui sera caractérisé par la fonction d'onde $\Psi'(q_1, \ldots, q_j, \ldots, q_k, \ldots, q_N, t)$. Le principe de l'identité des particules affirme que ce nouvel état sera indiscernable du premier, autrement dit que Ψ' et Ψ définissent en fait un seul et même état du système.

Les fonctions d'onde qui caractérisent un seul et même état physique ne peuvent différer entre elles que par un facteur constant. Il s'ensuite donc du principe d'identité que

$$\Psi'(q_1, \ldots, q_j, \ldots, q_k, \ldots, q_N, t) = \lambda\Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t),$$

où λ est un facteur constant. A l'aide de l'opérateur de permutation cette équation peut s'écrire

$$\hat{P}_{kj}\Psi = \lambda\Psi. \tag{115.1}$$

Nous voyons que dans le premier membre de (115.1) l'opérateur agit sur la fonction et que dans le second membre cette même fonction se trouve multipliée par le nombre λ. Par conséquent (115.1) est l'équation définissant les fonctions propres de Ψ et les valeurs propres λ des opérateurs de permutation $\hat{P}_{kj}$. Nous pouvons exprimer ce résultat en disant que (115.1) représente la condition qu'impose le principe d'identité aux états possibles du système et que les fonctions Ψ décrivant l'état du système doivent être des fonctions propres des opérateurs $\hat{P}_{kj}$ (pour tous les k et j). Il est facile de déterminer ces fonctions propres et les valeurs propres λ. Il suffit de faire agir encore une fois l'opérateur de permutation $\hat{P}_{kj}$ (115.1). Nous avons alors

$$\hat{P}_{kj}^2 \Psi = \lambda \hat{P}_{kj} \Psi. \tag{115.2}$$

En faisant agir deux fois de suite l'opérateur de permutation $\hat{P}_{kj}$ on ne modifie pas les fonctions Ψ. Aussi dans le premier membre de (115.2) doit figurer la fonction $\Psi(\ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots)$ et dans le second membre, conformément à (115.1), le produit $\lambda^2 \Psi(\ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots)$; on écrira donc (115.2) sous la forme

$$\Psi = \lambda^2 \Psi,$$

ce qui entraîne que

$$\lambda^2 = 1. \tag{115.3}$$

On obtient de là les valeurs propres de l'opérateur de permutation $\hat{P}_{kj}$:

$$\lambda = \pm 1, \tag{115.4}$$

quant aux fonctions propres correspondantes, elles doivent avoir, d'après (115.1) les propriétés suivantes

$$\hat{P}_{kj} \Psi = +\Psi, \quad \lambda = +1 \tag{115.5}$$

ou

$$\hat{P}_{kj} \Psi = -\Psi, \quad \lambda = -1. \tag{115.6}$$

Cela signifie que les fonctions propres de l'opérateur de permutation $\hat{P}_{kj}$ sont des fonctions qui ou bien restent invariables lors de la permutation des coordonnées des particules k et j (cas décrit par (115.5)), ou bien ne font que changer de signe (115.6). Dans le premier cas nous dirons que les fonctions (115.5) sont *symétriques*, et dans le second (115.6) nous dirons que les fonctions sont *antisymétriques* par rapport à la permutation des particules k et j.

Ainsi les états possibles d'un système de N particules identiques doivent être définis par des fonctions d'onde $\Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t)$ qui, par suite d'une permutation d'une paire de particules arbitrairement choisies (k et j) soit changent de signe, soit restent immuables. Des considérations découlant de l'équivalence de toutes les particules laissent prévoir que les fonctions Ψ doivent être ou symétriques ou antisymétriques

pour n'importe quel couple de particules identiques, de sorte qu'il *ne peut exister de fonctions qui soient symétriques pour une partie de particules et antisymétriques pour une autre partie* [1]). En définitive il résulte du principe d'identité des particules qu'il ne peut y avoir que deux classes d'états pour des particules identiques:

— *symétriques* pour toutes les particules

$$\hat{P}_{kj}\Psi_s = \Psi_s \quad (k,\ j \text{ quelconques}), \tag{115.7}$$

— *antisymétriques* pour toutes les particules

$$\hat{P}_{kj}\Psi_a = -\Psi_a \quad (k,\ j \text{ quelconques}). \tag{115.8}$$

Nous allons démontrer maintenant qu'il ne peut y avoir de transitions entre ces deux groupes d'états; si à un instant donné le système se trouve dans un état symétrique (Ψ_s) ou antisymétrique (Ψ_a) il subsistera aussi longtemps qu'on le veut dans l'un ou l'autre de ces états. Pour le démontrer il suffit d'appliquer l'équation de Schrödinger et profiter de ce que le hamiltonien est nécessairement symétrique par rapport à des particules identiques. Il est commode de mettre l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \tag{115.9}$$

sous la forme

$$d_t\Psi = \frac{1}{i\hbar}\hat{H}\Psi dt, \tag{115.10}$$

où d_t représente l'incrément de la fonction d'onde au bout d'un temps dt. Supposons qu'à l'instant $t = 0$, Ψ est une fonction symétrique des coordonnées des particules ($\Psi = \Psi_s$). En raison de la symétrie de $\hat{H}$ la quantité $\hat{H}\Psi_s$ sera elle aussi une fonction symétrique des coordonnées des particules et par suite l'incrément $d_t\Psi$ de la fonction sera aussi une fonction symétrique des coordonnées des particules.

Ces considérations se laissent résumer à l'aide de l'opérateur de permutation par les égalités

$$\hat{P}_{kj}(\hat{H}\Psi_s) = \hat{H}(\hat{P}_{kj}\Psi_s) = \hat{H}\Psi_s,$$

qui, combinées à (115.10), donnent

$$\hat{P}_{kj}(d_t\Psi_s) = d_t\Psi_s \tag{115.11}$$

[1]) Dans le cas où on se trouve en présence de ces deux types de permutation, on a $\Psi = 0$. Supposons en effet que Ψ soit symétrique par rapport aux permutations k, j et j, i, mais antisymétriques par rapport à la permutation i, k, on aura alors

$$\Psi(\ldots, q_i, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots) = -\Psi(\ldots, q_k, \ldots, q_i, \ldots, q_j, \ldots) =$$
$$= -\Psi(\ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_i, \ldots) = -\Psi(\ldots, q_j, \ldots, q_k, \ldots, q_i, \ldots) =$$
$$= -\Psi(\ldots, q_i, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots).$$

Il s'ensuit que $2\Psi(\ldots, q_i, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots) = 0$, ce qui entraîne que $\Psi(\ldots, q_i, \ldots$ $\ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots) = 0$. Le même raisonnement s'applique au cas où on considère que deux permutations sont antisymétriques et une troisième symétrique).

égalité valable pour n'importe quel couple de particules. Il résulte de notre démonstration qu'une fonction qui était symétrique à un certain instant ($t = 0$) a été symétrique à des instants antérieurs et sera symétrique à des instants ultérieurs, puisque notre démonstration est également valable pour $dt > 0$ que pour $dt < 0$. Par conséquent la symétrie de la fonction doit subsister à tout instant de $t = -\infty$ jusqu'à $t = +\infty$. On procède de façon en tout point analogue pour démontrer l'immuabilité des fonctions antisymétriques. Considérons à l'instant $t = 0$ la fonction Ψ définissant l'état d'un système et supposons qu'elle soit antisymétrique ($\Psi = \Psi_a$). On écrira d'abord

$$\hat{P}_{kj}\Psi_a = -\Psi_a,$$

puis

$$\hat{P}_{kj}(\hat{H}\Psi_a) = H(P_{kj}\Psi_a) = -\hat{H}\Psi_a.$$

Il s'ensuit alors de (115.10) que

$$\hat{P}_{kj}(d_t\Psi_a) = -d_t\Psi_a, \tag{115.12}$$

ce qui exprime le fait que l'incrément de la fonction antisymétrique Ψ_a est lui-même antisymétrique. Si donc un système se trouve dans un état défini par une fonction antisymétrique Ψ_a, il subsistera dans cet état aussi longtemps qu'on le veut. Ce théorème établit que la subdivision des états en deux classes présente un caractère « absolu »: si à un instant donné on constate qu'un système se trouve dans l'un de ces états (Ψ_s ou Ψ_a) il ne pourra jamais changer de classe. Cette transition reste impossible même si on fait agir des champs différents, puisque tout champ exerce la même influence sur des particules identiques et par suite, quelle que soit la modification que l'on fait subir au champ extérieur, le hamiltonien reste symétrique.

Il nous reste à préciser dans quels cas concrets on aura à utiliser des fonctions symétriques ou antisymétriques pour décrire des systèmes de particules identiques.

§ 116. Particules de Bose et particules de Fermi. Principe de Pauli

Nous venons de voir qu'en mécanique quantique l'application du principe d'identité des particules de même espèce impose l'existence de deux classes d'états ne pouvant absolument pas subsister conjointement dans un système donné. Aussi, *étant donné un système de particules, le choix de la classe d'états ne dépend que de la nature des particules* constituant le système, et non de la nature des champs extérieurs ou d'autres circonstances semblables.

Il a été établi par l'expérience que l'on trouve dans la nature des particules appartenant à l'une et à l'autre de ces deux classes d'états, et que l'appartenance à l'une ou à l'autre classe est régie par la règle suivante:

les particules ayant un spin égal à un multiple entier de la constante de Planck

$$s = \hbar m, \quad m = 0, 1, 2, \ldots \tag{116.1}$$

sont décrites par des fonctions *symétriques* (Ψ_s). Nous désignerons ces particules sous le nom de particules de Bose, et les ensembles de ces particules sous le nom d'ensembles de Bose-Einstein, les deux physiciens qui ont développé la statistique de ces particules.

Par contre les particules dont le spin est égal à un nombre demi-entier de fois la constante de Planck

$$s = \hbar m, \quad m = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \ldots \tag{116.2}$$

sont décrites par des fonctions *antisymétriques* (Ψ_a). Nous appellerons ces particules particules de Fermi et leurs ensembles des ensembles de Fermi-Dirac, du nom des physiciens qui en ont établi la statistique [1]).

Toutes les particules « élémentaires » simples ont un spin égal à 0, 1/2 ou 1 (voir tableau p. 20).

Les électrons, les protons, les neutrons, les hyperons, les mesons μ, les neutrinos et les antiparticules correspondantes ont un spin égal à 1/2. Ce sont donc des particules de Fermi (« fermions »).

Les mesons π et K ont un spin nul; ce sont donc des particules de Bose (« bosons »).

La seule particule élémentaire ayant un spin égal à 1 est le photon. Les photons se conforment donc à la statistique de Bose.

L'appartenance à l'un ou à l'autre de ces deux classes d'un système complexe, tel l'atome ou le noyau atomique, dépend du nombre et de la classe des particules plus simples constituant le système considéré. Considérons, par exemple, l'atome d'hydrogène. Un atome d'hydrogène constitue un système formé par deux particules de Fermi: un proton et un électron. Le moment mécanique total d'un atome d'hydrogène se trouvant à l'état normal est égal à la somme du moment mécanique (spin) du proton et du spin de l'électron. Puisque chacune de ces particules a un spin égal à $\pm\frac{\hbar}{2}$, le moment total de l'atome d'hydrogène à l'état normal peut être égal à 0 ou à $\pm\hbar$, et vaut donc un multiple entier de $\hbar$.

Considérons maintenant un ensemble d'atomes d'hydrogène. Désignons par Q_k les coordonnées du proton du k-ième atome et par ξ_k les coordonnées de l'électron de ce même atome. La fonction d'onde décrivant l'ensemble de N atomes d'hydrogène sera alors de la forme

$$\Psi = \Psi(Q_1, \xi_1, \ldots, Q_k, \xi_k, \ldots, Q_j, \xi_j, \ldots, Q_N, \xi_N, t). \tag{116.3}$$

---

[1]) Pauli a montré que la mise en œuvre de la théorie de relativité permet de justifier cette règle par la théorie. Nous ne pouvons cependant reprendre ici cette démonstration et nous renvoyons le lecteur aux sources: W. Pauli, *Relativistic field theories of elementary particles*, Rev. Mod. Phys., 1941.

Nous admettrons que l'on peut considérer chacun des atomes d'hydrogène comme une seule particule (nous pouvons le faire chaque fois que l'on peut ignorer la possibilité d'excitation de l'électron appartenant à l'atome d'hydrogène). Un échange d'états entre deux atomes d'hydrogène, le k-ième et le j-ième, correspond à une permutation simultanée dans l'expression de Ψ des coordonnées Q_k, Q_j des noyaux et des coordonnées ξ_k, ξ_j des électrons de ces deux atomes. Mais puisque nous considérons les protons et les électrons comme des particules de Fermi, la fonction d'onde Ψ doit être antisymétrique par rapport à la permutation de n'importe quelle paire de noyaux (Q_k et Q_j). Aussi doit-elle être antisymétrique par rapport à la permutation de n'importe quelle paire d'électrons (ξ_k et ξ_j). Par conséquent à la suite d'une permutation des protons k et j la fonction Ψ change de signe une première fois, et elle change une deuxième fois de signe à la suite de la permutation des électrons de k et j. Il s'ensuit que lors de la permutation de deux atomes d'hydrogène donnant lieu à la permutation simultanée de deux protons et de deux électrons, Ψ ne change aucunement, ce qui signifie que par rapport aux permutations d'atomes d'hydrogène, la fonction Ψ est symétrique, ce qui implique que les atomes d'hydrogène assimilés à des particules simples se comportent comme des bosons.

Des considérations semblables permettent d'étudier le cas de particules α constituées chacune par deux protons et deux neutrons. Partant de ce que la fonction d'onde d'un système de particules α doit être antisymétrique aussi bien par rapport à une permutation de protons qu'à une permutation des neutrons, on arrive aisément à conclure que par rapport à la permutation de particules α la fonction d'onde doit être symétrique, ce qui implique que les particules sont des particules de Bose. Cette conclusion implique à son tour que le moment mécanique d'une particule α doit être égal à un multiple entier de $\hbar$, puisqu'il se compose à partir de quatre spins valant chacun $\hbar/2$. En effet le moment mécanique des particules α est nul.

Passons maintenant à l'étude de la principale particularité de comportement des particules de Fermi. Cette particularité de caractère fondamental réside en ce que les particules de Fermi obéissent au principe dit de Pauli, qui a été formulé par W. Pauli bien avant l'élaboration de la mécanique quantique sur la base d'une analyse des données expérimentales concernant les spectres d'atomes complexes.

Sous sa forme élémentaire, ce principe s'énonce comme suit: dans un système donné *il ne peut y avoir plus d'un seul électron dans un seul et même état quantique.*

Illustrons ce principe par un exemple. L'état quantique d'un électron en mouvement dans un champ de forces centrales est caractérisé par trois nombres quantiques n, l, m, déterminant son énergie (nombre n), son moment orbital (nombre l) et une projection du moment orbital sur un axe arbitrairement choisi (nombre m), et par un quatrième nombre quantique ($m_s = \pm 1/2$) déterminant la projection du spin électrique s_z sur le

même axe que ci-dessus. Ainsi l'état quantique d'un électron est défini à l'aide des quatre nombres quantiques n, l, m, m_s. Selon le principe de Pauli un tel état est ou bien inoccupé, ou bien occupé par un seul électron. Il ne peut avoir dans cet état plus d'un électron. Dans un état défini par les nombres quantiques (n, l, m) définissant le mouvement du centre de masse de l'électron on peut placer deux électrons de spins opposés ($m_s = \pm 1/2$).

La formulation du principe de Pauli que nous venons de donner est toute simple, mais présente l'inconvénient de n'être qu'approximative. En effet lorsque nous plaçons un second électron dans un état défini par les nombres n, l, m, cet état se trouve aussitôt altéré par l'interaction du second électron avec le premier. Aussi la formulation simple du principe de Pauli ne précise-t-elle pas quel est l'état qui n'admet pas plus d'un seul électron. Comme cependant l'état des électrons ne varie pas notablement du fait de leurs interactions, la forme simple du principe de Pauli se montre déjà féconde.

Cherchons maintenant à formuler le principe de Pauli de manière à éviter la difficulté évoquée ci-dessus. Remarquons tout d'abord que l'électron (ou toute autre particule de spin $\hbar/2$) est une particule douée de quatre degrés de liberté, dont trois se rapportent au mouvement de son centre de masse et le quatrième est son spin. Aussi pour définir l'état d'un électron isolé ou d'un électron appartenant à un système, il suffit de déterminer quatre grandeurs L_1, L_2, L_3 et s, qui doivent présenter les propriétés suivantes: a) elles doivent être toutes mesurables simultanément, b) les trois premières doivent caractériser le mouvement du centre de masse et être indépendantes, c) la quatrième grandeur doit déterminer le spin de l'électron.

Un tel ensemble de quatre grandeurs constitue un ensemble complet de grandeurs mécaniques caractérisant l'électron. Leur mesure simultanée constitue une mesure complète, à la suite de laquelle apparaît un nouvel état $\psi_{L_1 L_2 L_3 s}(q_k)$, dont les quatre grandeurs L_1, L_2, L_3, s sont fixées. Pour simplifier les écritures nous désignerons les valeurs bien déterminées de ces quatre grandeurs par la lettre n, ce qui s'écrit

$$\psi_n(q_k) = \psi_{L_1 L_2 L_3 s}(q_k). \tag{116.4}$$

Donnons quelques exemples de ces ensembles de quatre grandeurs. Trois d'entre elles peuvent être les trois composantes de l'impulsion p_x, p_y, p_z et la quatrième grandeur caractérisant le spin peut être, par exemple, la projection s_p du spin sur la direction de l'impulsion de l'électron. On aura alors $L_1 = p_x$, $L_2 = p_y$, $L_3 = p_z$, $s = s_p$. En exigeant que les trois grandeurs L_1, L_2, L_3 soient indépendantes on exclut de ce fait un choix tel que $L_1 = p_x$, $L_2 = p_y$, $L_3 = p_x^2$, puisqu'alors L_3 serait fonction de L_1. Nous pouvons tout aussi bien choisir les grandeurs suivantes: L_1 représente l'énergie E_{nlm} de mouvement de l'électron dans le champ du noyau ($L_1 = E_{nlm}$), L_2 représente le moment cinétique de l'électron ($L_2 = M$), L_3 représente la projection du moment cinétique sur un axe OZ ($L_3 = M_z$)

et enfin pour définir l'état de spin on prendra pour L_4 la projection s_z du spin sur l'axe OZ. Si on a choisi le premier ensemble de grandeur L_1, L_2, L_3 et s on arrive après mesure à l'état

$$\psi_n(q_k) = \psi_{p_x\, p_y\, p_z\, s_p}(q_k), \tag{116.5}$$

et si on avait choisi le second ensemble de grandeurs on serait arrivé à l'état

$$\psi_n(q_k) = \psi_{nlms_z}(q_k). \tag{116.5'}$$

En général les états auxquels on arrive après mesure ne sont pas des états stationnaires; on s'en rend compte en remarquant que dans un système d'électrons ni l'impulsion d'un seul électron, ni l'énergie d'un seul électron ne sont des intégrales de mouvement. Mais c'est un autre aspect du problème qui nous importe. En faisant intervenir dans nos considérations les états $\psi_n(q_k)$ d'un seul électron apparaissant du fait de mesures auxquelles nous avons soumis cet électron du système, nous nous sommes libérés du terme « état de l'électron au sein du système » qui est ambigu puisque l'état du système est défini par une seule fonction d'onde ψ $(q_1, \ldots$ $\ldots, q_k, q_N, t)$ et qu'il est impossible d'en dégager l'état d'un seul électron sans modifier le système tout entier. Si nous effectuons des mesures de grandeurs concernant un seul électron (L_1, L_2, L_3, s) on peut affirmer qu'au moins à l'instant $t = 0$, où ont été effectuées les mesures, l'état de l'électron sera

$$\psi_n(q_k).$$

Ainsi, au lieu d'avoir affaire à « l'état d'un seul électron du système » nous avons maintenant affaire à l'état d'un électron qui apparaît du fait d'une mesure complète à laquelle nous l'avons soumise. Ces différentes remarques nous permettent de formuler le principe de Pauli sous sa forme la plus générale, sans avoir à utiliser des expressions aussi ambiguës qu'« états quantiques d'un seul électron ».

La formulation la plus générale du principe de Pauli est la suivante: *si on mesure à un instant quelconque au sein d'un système d'électrons quatre grandeurs L_1, L_2, L_3, s arbitrairement choisies et suffisantes pour caractériser l'état d'un seul électron de ce système, une collection donnée de valeurs de ces quatre grandeurs ne peut être obtenue que pour un seul des électrons du système.*

Nous allons démontrer maintenant que le principe de Pauli qui avait été établi de façon empirique est un *corollaire du principe d'identité des particules de la mécanique quantique.* Ce sont les particules décrites par des fonctions *antisymétriques* (particules de Fermi) qui *se conforment au principe de Pauli.*

Nous commencerons pour simplifier les choses par le démontrer pour un ensemble ne comportant que deux particules. La généralisation du résultat que nous obtiendrons à un nombre quelconque de particules sera alors toute simple.

Posons que l'état des particules est décrit par la fonction d'onde antisymétrique $\Psi(q_1, q_2, t)$ (q_1 et q_2 représentent comme ci-dessus l'ensemble de toutes les coordonnées, le spin y compris, de la première et de la seconde particules). Supposons que nous déterminons pour le premier électron les valeurs d'un ensemble de quatre grandeurs, suffisantes pour définir son état. Désignons par n_1 la collection des valeurs mesurées. Nous désignerons par n_2 la collection des valeurs mesurées des grandeurs caractérisant le second électron.

Désignons par $\psi_{n_1}(q_1)$ la fonction d'onde décrivant l'état du premier électron, lorsque les mesures des quatre grandeurs fournissent la valeur n_1; l'état du second électron sera dans les mêmes conditions décrit par la fonction d'onde $\psi_{n_2}(q_2)$. Comme il s'agit de la mensuration de grandeurs mécaniques, la fonction $\psi_{n_1}(q_1)$ est la fonction propre des opérateurs de ces grandeurs, ce qui implique que les fonctions correspondant à différentes valeurs n_1 forment toutes ensemble un système orthogonal:

$$\int \psi^*_{n'_1}(q_1)\, \psi_{n_1}(q_1)\, dq_1 = \delta_{n'_1 n_1}. \tag{116.6}$$

Les mêmes considérations s'appliquent évidemment aux fonctions $\psi_{n_2}(q_2)$. Puisque n_2 et n_1 se rapportent aux mêmes grandeurs mécaniques, les fonctions ψ_{n_2} ne se distinguent des fonctions ψ_{n_1} que par le fait qu'elles concernent le second électron, ce qui se manifeste par ce qu'en qualité d'argument on y voit figurer q_2 au lieu de q_1.

Développons la fonction $\Psi(q_1, q_2, t)$ décrivant l'état du système, suivant les fonctions propres des grandeurs mesurées sur les électrons, donc suivant les fonctions $\psi_{n_1}(q_1)$ et $\psi_{n_2}(q_2)$. On obtient

$$\Psi(q_1, q_2, t) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} c(n_1, n_2, t)\, \psi_{n_1}(q_1)\, \psi_{n_2}(q_2), \tag{116.7}$$

avec

$$c(n_1, n_2, t) = \int \Psi(q_1, q_2, t)\, \psi^*_{n_1}(q_1)\, \psi^*_{n_2}(q_2)\, dq_1\, dq_2. \tag{116.8}$$

En écrivant la double somme par rapport à n_1 et n_2, nous avons supposé que les grandeurs mesurées ne peuvent assumer que des valeurs discrètes. Si elles pouvaient prendre des valeurs continues, on aurait dû remplacer dans (116.7) les sommes par des intégrales, mais la suite du raisonnement n'en aurait pas été modifiée. Pour fixer les idées, on conservera donc les signes sommés. La sommation par rapport à n_1 et n_2 est étendue à toutes les valeurs de n_1 et de n_2; d'autre part n_1 et n_2 parcourent les mêmes valeurs (puisqu'il s'agit des mêmes grandeurs mécaniques pour le premier et le second électrons).

Selon la théorie générale la quantité

$$w(n_1, n_2, t) = |c(n_1, n_2, t)|^2 \tag{116.9}$$

représente la probabilité de ce qu'à l'instant t les mesures sur le premier électron fourniront la valeur n_1, et celles effectuées sur le second électron

fourniront la valeur n_2. Permutons dans l'expression de $\Psi(q_1, q_2, t)$ le premier et le second électrons. Comme par hypothèse nous avons affaire à des particules de Fermi, à la suite de cette permutation la fonction Ψ doit changer de signe:

$$\Psi(q_2, q_1, t) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} c(n_1, n_2, t)\, \psi_{n_1}(q_2)\, \psi_{n_2}(q_1) = -\Psi(q_1, q_2, t), \qquad (116.10)$$

autrement dit

$$\sum_{n_1} \sum_{n_2} c(n_1, n_2, t)\, \psi_{n_1}(q_2)\, \psi_{n_2}(q_1) = -\sum_{n_1} \sum_{n_2} c(n_1, n_2, t)\, \psi_{n_1}(q_1)\, \psi_{n_2}(q_2). \qquad (116.11)$$

Si nous intervertissons maintenant les symboles en remplaçant n_1 par n_2 et n_2 par n_1, nous ne changerons rien au résultat, puisque les sommes sont étendues à toutes les valeurs de n_1 et de n_2 et que n_1 et n_2 parcourent les mêmes valeurs. Grâce à cette remarque nous pouvons récrire (116.11) de la façon suivante

$$\sum_{n_2} \sum_{n_1} c(n_2, n_1, t)\, \psi_{n_1}(q_2)\, \psi_{n_2}(q_1) = -\sum_{n_1} \sum_{n_2} c(n_1, n_2, t)\, \psi_{n_1}(q_1)\, \psi_{n_2}(q_2). \qquad (116.12)$$

Ces développements en série suivant les fonctions orthogonales ne peuvent être égalées que si les facteurs figurant devant des fonctions identiques sont égaux entre eux, c'est-à-dire si

$$c(n_1, n_2, t) = -c(n_2, n_1, t). \qquad (116.13)$$

Avec $n_1 = n_2$ on a

$$c(n_1, n_1, t) = -c(n_1, n_1, t). \qquad (116.13')$$

Or une fonction qui est égale à la même fonction changée de signe est nulle. Par conséquent

$$c(n, n, t) = 0. \qquad (116.14)$$

En portant ce résultat dans (116.9) on voit que si n_1 et n_2 ont les mêmes valeurs, la probabilité $w(n_1, n_2, t)$ est égale à zéro:

$$w(n, n, t) = 0. \qquad (116.15)$$

Nous avons ainsi confirmé notre hypothèse: la probabilité de ce que la mesure simultanée sur les deux électrons du système fournit les mêmes valeurs d'une collection de grandeurs mécaniques caractérisant l'état de l'électron doit être nulle. Par conséquent un tel résultat des mensurations est impossible et c'est justement ce qu'affirme le principe de Pauli.

Pour généraliser ces résultats à un système de N particules on utilisera les mêmes considérations que nous avons développées pour le cas d'un système de deux particules. Le développement de la fonction d'onde du système de N particules $\Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t)$ s'écrit alors

$$\Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t) = \\ = \sum_{n_1} \ldots \sum_{n_k} \ldots \sum_{n_j} \ldots \sum_{n_N} c(n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N, t) \times \\ \times \psi_{n_1}(q_1) \ldots \psi_{n_k}(q_k) \ldots \psi_{n_j}(q_j) \ldots \psi_{n_N}(q_N). \quad (116.7')$$

avec

$$c(n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N, t) = \\ = \int \ldots \int dq_1 \ldots dq_N \Psi(q_1, \ldots, q_N, t) \psi^*_{n_1}(q_1) \ldots \psi^*_{n_N}(q_N). \quad (116.8')$$

La probabilité de trouver pour les grandeurs mesurées les valeurs n_1 pour le premier électron, n_k pour le k-ième électron, n_j pour le j-ième et n_N pour le N-ième vaut

$$w(n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N, t) = \\ = |c(n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N, t)|^2. \quad (116.9')$$

En effectuant dans (116.7') la permutation des k-ième et j-ième particules et en remplaçant la sommation suivant les n_k par une sommation suivant les n_j et inversement, nous obtiendrons, en analogie parfaite avec (116.11) et (116.12) le résultat suivant:

$$c(n_1, \ldots, n_j, \ldots, n_k, \ldots, n_N, t) = \\ = -c(n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N, t), \quad (116.13'')$$

d'où

$$c(n_1, \ldots, n_j, \ldots, n_k, \ldots, n_N, t) = 0 \quad \text{pour } n_k = n_j, \quad (116.14')$$

et par conséquent

$$w(n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N, t) = 0 \quad \text{pour} \quad n_k = n_j. \quad (116.15')$$

Comme cette démonstration est valable pour n'importe quelle paire des N particules (k, j) tous les n_k doivent être différents, sinon $w = 0$. Ainsi, *la probabilité de trouver dans un système de particules de Fermi ne soit-ce qu'une seule paire de particules pour lesquelles les résultats de la mensuration de toutes les grandeurs caractérisant l'état de la particule* (n_k) *soient identiques, est nulle.*

Ainsi, par exemple, deux électrons ne peuvent posséder la même impulsion et des spins de même orientation (dans ce cas $n_k = n_j$ en entendant par n: p_x, p_y, p_z, s). De même on ne saurait constater la présence en un même point de l'espace de deux électrons ayant une même orientation

de leurs spins (on a alors $q_k = q_j$, en entendant par q les coordonnées x, y, z, s; avec $q_k = q_j$ les fonctions (116.7) et (116.7′) présentent un nœud et $|\Psi|^2$ devient égal à zéro).

Ces assertions sont tout aussi valables pour toutes les autres particules de Fermi, les positrons, les protons et les neutrons.

Remarquons pour conclure que puisque les électrons font partie des atomes et que les neutrons et les protons sont des parties constituantes des noyaux atomiques, le principe de Pauli joue un rôle de premier ordre aussi bien dans la théorie de l'enveloppe électronique des atomes que dans la théorie du noyau atomique.

§ 117. Fonctions d'onde des systèmes de particules de Fermi ou de Bose

Examinons de plus près les fonctions d'onde qui présentent des propriétés de symétrie ou d'antisymétrie lorsqu'elles concernent des particules. Commençons par les fonctions antisymétriques caractéristiques des particules de Fermi. Considérons d'abord le cas de deux particules. On peut développer la fonction antisymétrique de deux particules $\Psi(q_1, q_2, t)$ suivant les fonctions propres $\psi_{n_1}(q_1)$ et $\psi_{n_2}(q_2)$ appartenant aux particules prises une par une:

$$\Psi(q_1, q_2, t) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} c(n_1, n_2, t)\, \psi_{n_1}(q_1)\, \psi_{n_2}(q_2). \tag{117.1}$$

Nous pouvons mettre (117.1) sous une autre forme en subdivisant la somme en deux parties telles que dans la première $n_1 > n_2$ et dans la seconde $n_1 < n_2$ ($n_1 = n_2$ est exclu puisqu'alors $c(n_1, n_2, t) = 0$):

$$\Psi(q_1, q_2, t) = \sum_{n_1 > n_2} \sum_{n_2} c(n_1, n_2, t)\, \psi_{n_1}(q_1)\, \psi_{n_2}(q_2) + \\ + \sum_{n_1 < n_2} \sum_{n_2} c(n_1, n_2, t)\, \psi_{n_1}(q_1)\, \psi_{n_2}(q_2). \tag{117.1′}$$

En remplaçant dans la deuxième somme l'indice de sommation n_1 par n_2 et l'indice n_2 par n_1, nous obtenons

$$\Psi(q_1, q_2, t) = \sum_{n_1 > n_2} \sum_{n_2} c(n_1, n_2, t)\, \psi_{n_1}(q_1)\, \psi_{n_2}(q_2) + \\ + \sum_{n_2 < n_1} \sum_{n_1} c(n_2, n_1, t)\, \psi_{n_2}(q_1)\, \psi_{n_1}(q_2). \tag{117.1″}$$

Par ailleurs en permuttant n_1 et n_2 dans $c(n_2, n_1, t)$ nous obtenons conformément à (116.13)

$$\Psi(q_1, q_2, t) = \\ = \sum_{n_1 > n_2} \sum_{n_2} c(n_1, n_2, t) \{\psi_{n_1}(q_1)\, \psi_{n_2}(q_2) - \psi_{n_1}(q_2)\, \psi_{n_2}(q_1)\}; \tag{117.2}$$

la quantité entre accolades peut être présentée sous la forme d'un déterminant, de sorte que $\Psi^{\cdot}$ s'écrit comme suit

$$\Psi^{\cdot}(q_1, q_2, t) = \sum_{n_1>n_2} \sum_{n_2} c(n_1, n_2, t) \begin{Vmatrix} \psi_{n_1}(q_1) & \psi_{n_1}(q_2) \\ \psi_{n_2}(q_1) & \psi_{n_2}(q_2) \end{Vmatrix}. \quad (117.3)$$

Nous voyons ainsi qu'une fonction d'onde antisymétrique se présente sous la forme d'une somme (ou d'une intégrale) de déterminants telle que

$$\Phi_{n_1 n_2}(q_1, q_2) = \begin{Vmatrix} \psi_{n_1}(q_1) & \psi_{n_1}(q_2) \\ \psi_{n_2}(q_1) & \psi_{n_2}(q_2) \end{Vmatrix}. \quad (117.4)$$

Dans le cas où nous avons affaire à N particules, on obtient aisément à l'aide de (116.13) l'expression générale

$$\Psi^{\cdot}(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t) = \\ = \sum_{n_1>n_2>\cdots>n_N} \ldots \sum c(n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N, t) \times \\ \times \Phi_{n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N}(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N), \quad (117.5)$$

avec

$$\Phi_{n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N}(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N) = \\ = \begin{Vmatrix} \psi_{n_1}(q_1) \ldots \psi_{n_1}(q_k) \ldots \psi_{n_1}(q_j) \ldots \psi_{n_1}(q_N) \\ \psi_{n_2}(q_1) \ldots \psi_{n_2}(q_k) \ldots \psi_{n_2}(q_j) \ldots \psi_{n_2}(q_N) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \psi_{n_k}(q_1) \ldots \psi_{n_k}(q_k) \ldots \psi_{n_k}(q_j) \ldots \psi_{n_k}(q_N) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \psi_{n_N}(q_1) \ldots \psi_{n_N}(q_k) \ldots \psi_{n_N}(q_j) \ldots \psi_{n_N}(q_N) \end{Vmatrix}. \quad (117.6)$$

En développant le déterminant nous pouvons écrire Φ sous la forme

$$\Phi_{n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N}(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N) = \\ = \sum_P (\pm) \hat{P} \psi_{n_1}(q_1) \ldots \psi_{n_k}(q_k) \ldots \psi_{n_j}(q_j) \ldots \psi_{n_N}(q_N). \quad (117.6')$$

La sommation est étendue aux $N!$ permutations des coordonnées des particules $q_1, \ldots, q_N$, et on adopte le signe + ou le signe — suivant que, partant d'une disposition des q suivant l'ordre des indices croissants, on arrive à une certaine disposition des q en procédant à un nombre *pair* de permutations des couples de particules ou en procédant à un nombre *impair* de permutations des couples de particules.

La représentation des fonctions d'onde antisymétriques que nous venons de donner sous la forme d'une somme de déterminants présente

une très grande importance pour les applications pratiques de la théorie où on a trouvé une solution approchée au problème du mouvement de plusieurs corps. Supposons que nous ayons à déterminer les fonctions d'onde des états stationnaires de deux électrons appartenant à un atome. En général il n'est pas facile de trouver ces fonctions. Mais il est facile de déterminer les fonctions d'onde d'un seul électron. Supposons que ces fonctions-là soient connues; désignons-les par $\psi_{n_1}(q_1)$ et $\psi_{n_2}(q_2)$. Si l'interaction mutuelle des électrons est faible, la fonction d'onde d'un système de deux électrons sera telle que l'état de chacun des électrons pris séparément sera peu différent de celui d'un seul électron dans l'atome, en l'absence de l'autre électron. Or si nous plaçons un seul électron dans un état quantique caractérisé par les grandeurs (nombres quantiques) n_1 la probabilité de trouver pour ce même état une autre valeur n_1' est égale à zéro. De même si nous plaçons l'autre électron dans l'état n_2, nous devons affirmer que la probabilité de trouver une autre valeur n_2' est égale à zéro. Si maintenant nous avons affaire aux deux électrons d'un atome, dans le cas où leur interaction mutuelle est faible, la variation que subit l'état de l'un des électrons lorsqu'on fait intervenir l'autre électron doit être faible. Cela signifie que même si la probabilité de trouver des valeurs $n_1 = n_1'$ et $n_2 = n_2'$ n'est plus nulle, elle sera cependant petite, et tous les $c(n_1', n_2', t)$ figurant dans (117.3), exception faite de $c(n_1, n_2, t)$, seront petits. Négligeant toutes les c sauf $c(n_1, n_2, t)$ nous obtenons, à partir de (117.3) en approximation d'ordre zéro, la fonction d'onde Ψ^0 de deux électrons d'un atome

$$\Psi^0(q_1, q_2, t) = c(n_1, n_2, t)\begin{Vmatrix} \Psi_{n_1}(q_1) & \Psi_{n_1}(q_2) \\ \Psi_{n_2}(q_1) & \Psi_{n_2}(q_2) \end{Vmatrix}, \tag{117.7}$$

et comme le facteur commun $c(n_1, n_2, t)$ ne joue aucun rôle, nous arrivons à

$$\Psi^0 = \Phi_{n_1 n_2}(q_1, q_2). \tag{117.8}$$

Dans le cas de plusieurs particules dont les interactions mutuelles sont faibles, on obtient dans l'approximation d'ordre zéro pour la fonction d'onde Ψ^0 du système, la fonction $\Phi_{n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N}(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N)$ (117.6), à condition que $\psi_{n_1}(q_1), \psi_{n_2}(q_2), \ldots, \psi_{n_N}(q_N)$ soient les fonctions d'onde des électrons, compte tenu de leurs interactions.

Ainsi, la représentation de la fonction d'onde antisymétrique sous la forme d'un déterminant (117.4) ou (117.6) constitue un moyen de représentation des fonctions d'onde d'un système de particules dont les interactions mutuelles sont faibles par les fonctions d'onde des particules prises séparément et en l'absence de toute interaction entre elles.

Pour des particules de Bose le développement de la fonction d'onde Ψ d'un système de ces particules s'effectue suivant les produits des fonctions des particules prises séparément: $\psi_{n_1}(q_1)\,\psi_{n_2}(q_2)\ldots\psi_{n_k}(q_k)\ldots$

$\ldots \psi_{n_j}(q_j) \ldots \psi_{n_N}(q_N)$. En permutant dans le développement de la fonction d'onde du système

$$\Psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_j, \ldots, q_N, t) = \sum_{n_1} \ldots \sum_{n_N} c(n_1, \ldots, n_N, t) \times$$
$$\times \psi_{n_1}(q_1) \ldots \psi_{n_k}(q_k) \ldots \psi_{n_j}(q_j) \ldots \psi_{n_N}(q_N) \quad (117.9)$$

les coordonnées des k-ième et j-ième particules et en remarquant que du fait de la permutation la fonction d'onde Ψ des particules de Bose ne doit pas changer, nous comparerons les coefficients figurant devant des produits identiques et nous trouverons alors

$$c(n_1, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, n_N, t) = + c(n_1, \ldots, n_j, \ldots, n_k, \ldots, n_N, t). \quad (117.10)$$

On écrira donc pour deux particules

$$\Psi(q_1, q_2) = \sum_{n_1 > n_2} c(n_1, n_2) \{\psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_2}(q_2) + \psi_{n_2}(q_1) \psi_{n_1}(q_2)\}. \quad (117.11)$$

Si l'interaction mutuelle des particules est faible, l'expression de la fonction d'onde d'un système de deux particules se trouvant dans un état peu différent de celui où l'interaction mutuelle serait nulle, l'état de la première étant alors n_1 et l'état de la seconde n_2, sera de la forme

$$\Psi^0 = \psi_{n_1}(q_1) \psi_{n_2}(q_2) + \psi_{n_2}(q_1) \psi_{n_1}(q_2). \quad (117.12)$$

Dans le cas d'un système de N particules, en usant de considérations semblables on obtient

$$\Psi^0 = \sum_P \hat{P} \psi_{n_1}(q_1) \ldots \psi_{n_k}(q_k) \ldots \psi_{n_j}(q_j) \ldots \psi_{n_N}(q_N), \quad (117.13)$$

où $\sum_P$ représente la sommation étendue aux $N!$ permutations des coordonnées $q_1, q_2, \ldots, q_N$ des particules du système.

CHAPITRE XX

SECONDE QUANTIFICATION ET STATISTIQUE QUANTIQUE

§ 118. Seconde quantification

Pour l'étude des ensembles de particules identiques on peut utiliser une méthode spéciale connue sous le nom de seconde quantification. Cette méthode est basée sur l'idée suivante: pour décrire un ensemble on utilise, au lieu d'une collection complète de grandeurs mécaniques caractérisant les états individuels des différentes particules, les *nombres de particules se trouvant dans ces états*. Nous caractériserons ces différents états par trois variables L_1, L_2, L_3 décrivant le mouvement du centre de masse de la particule et par la variable de spin s (dans le cas où on a affaire à des particules à spin). Pour simplifier l'appareil mathématique nous admettrons que ces variables présentent un spectre de valeurs discrètes, ce qui permet de numéroter tous les états par ces nombres n, ainsi que nous l'avons fait au § 116 (on entend par n la collection des valeurs des quatre grandeurs L_1, L_2, L_3, s).

En général le hamiltonien est donné dans sa représentation en coordonnées, aussi commencerons-nous à effectuer la transformation requise pour passer de cette représentation à une représentation en « L », que nous supposerons être discrète [1]).

Si dans une représentation en coordonnées la fonction d'onde d'un système de N particules identiques est $\psi(q_1, q_2, \ldots, q_N, t)$, l'équation de Schrödinger de ce système est de la forme

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ \sum_{k=1}^{N} \hat{H}(q_k) + \sum_{k>j}^{N} W(q_k, q_j) \right\} \psi, \tag{118.1}$$

où $\hat{H}(q_k) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_k^2 + U(q_k)$ est l'opérateur de l'énergie pour la k-ième particule; $U(q_k)$ est l'énergie potentielle de la k-ième particule dans un

[1]) On utilise souvent dans la théorie de la seconde quantification une représentation en impulsion ($L_1 = p_x$, $L_2 = p_y$, $L_3 = p_z$). Cependant la représentation en « p » est continue. Aussi a-t-on recours à un artifice consistant à poser $p_x = 2\pi\hbar n_x/l$, $p_y = 2\pi\hbar n_y/l$, $p_z = 2\pi\hbar n_z/l$, n_x, n_y, n_z étant des nombres entiers et l une longueur suffisamment grande (cf. § 120), et rendant discrète la représentation en impulsion. A la fin des calculs on pose $l \to \infty$, ce qui permet de se libérer de cette hypothèse purement formelle. Une théorie exhaustive de la seconde quantification, applicable au cas d'une succession continue d'états, a été élaborée par V.A. Fock (V. A. Fock, Phys. Zs. d. Sov. Union, 6, 425 (1934)).

champ extérieur; $W(q_k, q_j)$ est l'énergie d'interaction de la k-ième particule avec la j-ième. Développons la fonction d'onde ψ suivant les fonctions propres $\psi_{nk}(q_k)$ des opérateurs L_1, L_2, L_3, s, en procédant exactement comme on l'avait fait au § 116. Nous obtenons

$$\psi(q_1, q_2, \ldots, q_N, t) = \\ = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \ldots \sum_{n_N} c(n_1, n_2, \ldots, n_N, t)\, \psi_{n_1}(q_1)\, \psi_{n_2}(q_2) \ldots \psi_{n_N}(q_N). \quad (118.2)$$

Il apparaît aussitôt que $c(n_1, n_2, \ldots, n_N, t)$ est la fonction d'onde de notre système donnée dans la représentation en « L ». $|c(n_1, n_2, \ldots, n_N, t)|^2$ est la probabilité de ce que la première particule se trouve dans l'état n_1 (elle est donc caractérisée par quatre valeurs L_1, L_2, L_3, s que nous bloquons dans le symbole n_1), que la deuxième se trouve dans l'état n_2 (quatre valeurs L_1', L_2', L_3', s' bloquées dans le symbole n_2), etc. En portant (118.2) dans (118.1), en multipliant à gauche par $\psi^*_{m_1}(q_1)\, \psi^*_{m_2}(q_2) \ldots \psi^*_{m_N}(q_N)$ et en intégrant le résultat obtenu par rapport à $q_1, q_2, \ldots, q_N$, nous obtenons

$$i\hbar \frac{d}{dt} c(m_1, m_2, \ldots, m_k, \ldots, m_j, \ldots, m_N, t) = \\ = \sum_{k=1}^{N} \sum_{n_k} H_{m_k; n_k} c(m_1, m_2, \ldots, n_k, \ldots, m_j, \ldots, m_N, t) + \\ + \sum_{k>j}^{N} \sum_{n_k} \sum_{n_j} W_{m_k m_j, n_k n_j} c(m_1, m_2, \ldots, n_k, \ldots n_j, \ldots, m_N, t). \quad (118.3)$$

$H_{m_k; n_k}$ et $W_{m_k m_j, n_k n_j}$ représentent ici les éléments de matrice:

$$H_{m_k; n_k} = \int \psi^*_{m_k}(q_k)\, \hat{H}(q_k)\, \psi_{n_k}(q_k)\, dq_k. \quad (118.4)$$

$$W_{m_k m_j, n_k n_j} = \int \psi^*_{m_k}(q_k)\, \psi^*_{m_j}(q_j)\, W(q_k, q_j)\, \psi_{n_k}(q_k)\, \psi_{n_j}(q_j)\, dq_k\, dq_j. \quad (118.5)$$

L'équation (118.3) est l'équation (118.1) donnée dans la représentation en « L ». Etant donné que toutes les particules sont identiques, les éléments de matrice (118.4) et (118.5) ne dépendent que des valeurs de nombres quantiques m_k, m_j, n_k, n_j et non des numéros d'ordre k, j des particules. En désignant une valeur quelconque m_k par m et une valeur quelconque n_k par n, en désignant de même m_j par m' et n_j par n', et les coordonnées des particules k et j par q et q' respectivement nous écrirons (118.4) et (118.5) de la manière suivante

$$H_{m_k; n_k} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \int \psi^*_m(q)\, \nabla^2 \psi_n(q)\, dq + \int \psi^*_m(q)\, U(q)\, \psi_n(q)\, dq = \\ = \frac{\hbar^2}{2\mu} \int \nabla \psi^*_m(q)\, \nabla \psi_n(q)\, dq + \int \psi^*_m(q)\, U(q)\, \psi_n(q)\, dq = H_{mn}, \quad (118.6)$$

$$W_{m_k m_j; n_k n_j} = \\ = \int \psi^*_m(q)\, \psi^*_{m'}(q')\, W(q, q')\, \psi_n(q)\, \psi_{n'}(q')\, dq\, dq' = W_{mm', nn'}. \quad (118.7)$$

Les amplitudes $c(m_1, m_2, \ldots, m_N, t)$ (ce sont les fonctions d'onde dans la représentation en « L ») sont des fonctions symétriques des nombres quantiques $m_1, m_2, \ldots, m_N$, s'il s'agit de particules de Bose, et des fonctions antisymétriques de ces mêmes nombres, s'il s'agit de particules de Fermi (cf. § 116). De ce fait ces amplitudes ne dépendent que du nombre d'arguments, pris parmi les $N(m_1, m_2, \ldots, m_N)$ arguments de la fonction, qui sont respectivement égaux à m, m', m'', etc., et non pas de ce, quels sont les arguments qui sont égaux à m, m', m'', ...; cela signifie que ces amplitudes ne dépendent que du nombre de particules se trouvant dans chacun des états. Désignons ces nombres de particules par $N_1, N_2, \ldots, N_m, \ldots, N_{m'}, \ldots, N_{m''}, \ldots$ Par conséquent N_m est égal au nombre d'arguments m_k figurant dans $c(m_1, m_2, \ldots, m_N, t)$ et ayant pour valeur m; $N_{m'}$ est le nombre de m_k ayant pour valeur m', etc.

Dans le cas de particules de Bose, les nombres N_m peuvent être quelconques. Par contre dans le cas de particules de Fermi le principe de Pauli impose que la fonction $c(m_1, m_2, \ldots, m_N, t)$ doit s'annuler si deux nombres m_k et m_j sont égaux, ce qui implique que N_m ne peut prendre que deux valeurs 0 et 1, autrement dit un état ne peut être occupé que par une seule particule ou rester vacant.

Nous procéderons aux transformations ultérieures en ne considérant que le cas de particules de Bose. Nous devons chercher à exprimer l'équation de Schrödinger (118.3) en adoptant en qualité de variables non plus les nombres quantiques $m_1, m_2, \ldots, m_N$, mais les nombres $N_1, N_2, \ldots, N_m, \ldots$, de particules occupant ces états quantiques; pour ce faire nous devons modifier tout d'abord la normation des amplitudes c. En effet si on considère les c comme des fonctions des nombres $N_1, N_2, \ldots, N_m, \ldots$, la quantité $|c(N_1, N_2, \ldots, N_m, \ldots, t)|^2$ représentera la probabilité de trouver N_1 particules dans l'état 1, N_2 particules dans l'état 2, ..., N_m particules dans l'état m, etc. Cette même probabilité se laisse exprimer en termes de $c(m_1, m_2, \ldots, m_N, t)$ sous la forme suivante:

$$|c(N_1, N_2, \ldots, N_m, \ldots, t)|^2 = \sum |c(m_1, m_2, \ldots, m_N, t)|^2, \qquad (118.8)$$

la somme étant étendue à tous les $c(m_1, m_2, \ldots, m_N, t)$ ayant N_1 nombres m_k égaux à 1, N_2 nombres m_k égaux à 2, etc. Comme par raison de symétrie tous les c sont égaux entre eux, on a

$$|c(N_1, N_2, \ldots, N_m, \ldots, t)|^2 = \\ = \frac{N!}{N_1!N_2! \ldots N_m! \ldots} |c(m_1, m_2, \ldots, m_N, t)|^2. \qquad (118.8')$$

On en tire

$$c(N_1, N_2, \ldots, N_m, \ldots, t) = \\ = \left(\frac{N!}{N_1!N_2! \ldots N_m! \ldots}\right)^{1/2} c(m_1, m_2, \ldots, m_N, t). \qquad (118.9)$$

En remplaçant maintenant dans (118.3) les $c(m_1, m_2, \ldots, m_N, t)$ par les amplitudes $c(N_1, N_2, \ldots, N_m, \ldots, t)$ on peut effectuer la sommation par rapport aux numéros d'ordre des particules k et j. On utilisera pour cela (118.6) et (118.7) en remarquant que $c(m_1, m_2, \ldots, m_k, \ldots, m_j, \ldots, m_N, t)$ diffère de $c(m_1, m_2, \ldots, n_k, \ldots, m_j, \ldots, m_N, t)$ par le fait que le nombre de particules se trouvant dans l'état $m_k = m$ a diminué de 1, et que le nombre de particules se trouvant dans l'état $n_k = n$ a augmenté de 1.

De même $c(m_1, m_2, \ldots, n_k, \ldots, n_j, \ldots, m_N, t)$ ne diffère de $c(m_1, m_2, \ldots, m_k, \ldots, m_j, \ldots, m_N, t)$ que par le fait que le nombre de particules se trouvant dans les états $m_k = m$ et $m_j = m'$ a diminué de 1, et que le nombre de particules dans les états $n_k = n$ et $n_j = n'$ a augmenté de 1.

On obtient en conséquence

$$i\hbar \frac{d}{dt}\left\{\left(\frac{N_1!\ldots N_m!\ldots N_{m'}!\ldots N_n!\ldots N_{n'}!\ldots}{N!}\right)^{1/2}\times c(N_1, \ldots, N_m, \ldots, N_{m'}, \ldots, N_n, \ldots, N_{n'}, \ldots, t)\right\} =$$

$$= \sum_{n,m} N_m H_{mn}\left(\frac{N_1!\ldots(N_m-1)!\ldots N_{m'}!\ldots(N_n+1)!\ldots N_{n'}!\ldots}{N!}\right)^{1/2}\times c(N_1, \ldots, N_m - 1, \ldots, N_{m'}, \ldots, N_n + 1, \ldots, N_{n'}, \ldots, t) +$$

$$+ \frac{1}{2}\sum_{m,m'}\sum_{n,n'} N_m N_{m'} W_{mm'nn'} \times \left(\frac{N_1!\ldots(N_m-1)!\ldots(N_{m'}-1)!\ldots(N_n+1)!\ldots(N_{n'}+1)!\ldots}{N!}\right)^{1/2}\times$$

$$\times c(N_1, \ldots, N_m - 1, \ldots, N_{m'} - 1, \ldots, N_n + 1, \ldots, N_{n'} + 1, \ldots, t) \qquad (118.10)$$

En divisant par $\left(\frac{N!}{N_1!\,N_2!\ldots}\right)^{-\frac{1}{2}}$ il vient

$$i\hbar \frac{d}{dt} c(N_1, \ldots, N_m, \ldots, N_{m'}, \ldots, N_n, \ldots, N_{n'}, \ldots, t) =$$

$$= \sum_{n,m} N_m^{1/2}(N_n + 1)^{1/2} H_{mn} \times c(N_1, \ldots, N_m - 1, \ldots, N_{m'}, \ldots, N_n + 1, \ldots, N_{n'}, \ldots, t) +$$

$$+ \frac{1}{2}\sum N_m^{1/2} N_{m'}^{1/2} (N_n + 1)^{1/2} (N_{n'} + 1)^{1/2} W_{mm', nn'} \times c(N_1, \ldots, N_m - 1, \ldots, N_{m'} - 1, \ldots, N_n + 1, \ldots, N_{n'} + 1, \ldots, t). \qquad (118.11)$$

C'est justement l'équation que nous voulions obtenir, où en qualité de variables indépendantes figurent les nombres de particules se trouvant dans les différents états disponibles. Cette équation peut être écrite sous

une forme particulièrement commode en introduisant les opérateurs $\hat{a}_n$ et $\hat{a}_n^*$ qui agissent sur les fonctions des nombres N_n de la façon suivante:

$$\hat{a}_n^* f(N_1, N_2, \ldots, N_n, \ldots, N_m, \ldots) = \\ = (N_n + 1)^{1/2} f(N_1, N_2, \ldots, N_n + 1, \ldots, N_m, \ldots), \tag{118.12}$$

$$\hat{a}_n f(N_1, N_2, \ldots, N_n, \ldots, N_m, \ldots) = \\ = N_n^{1/2} f(N_1, N_2, \ldots, N_n - 1, \ldots, N_m, \ldots), \tag{118.12'}$$

$$\hat{a}_n f(N_1, N_2, \ldots, 0_n, \ldots, N_m, \ldots) = 0. \tag{118.12''}$$

On voit que ces opérateurs jouissent des propriétés suivantes:

$$\hat{a}_n^* \hat{a}_n = N_n, \quad \hat{a}_n \hat{a}_n^* = N_n + 1, \tag{118.13}$$

$$\hat{a}_m \hat{a}_n^* - \hat{a}_n^* \hat{a}_m = \delta_{mn}. \tag{118.14}$$

Il est facile de voir qu'à l'aide de ces opérateurs on peut mettre l'équation (118.11) sous la forme

$$i\hbar \frac{dc(N_1, N_2, \ldots, t)}{dt} = \hat{H} c(N_1, N_2, \ldots, t), \tag{118.15}$$

avec

$$\hat{H} = \sum_{m, n} \hat{a}_m^* H_{mn} \hat{a}_n + \frac{1}{2} \sum_{m, m'} \sum_{n, n'} \hat{a}_m^* \hat{a}_{m'}^* W_{mm', nn'} \hat{a}_n \hat{a}_{n'}. \tag{118.16}$$

L'opérateur $\hat{H}$ est le hamiltonien du système, exprimé en fonction des opérateurs $\hat{a}_n$ et $\hat{a}_n^*$; on dit généralement que c'est un opérateur qui a subi une s e c o n d e q u a n t i f i c a t i o n. L'équation (118.15) est parfaitement équivalente à l'équation (118.1) écrite pour N particules dans un espace de configuration. En fait (118.15) est l'équation (118.1) donnée dans la représentation en « N », donc dans une représentation où on utilise en qualité de variables les nombres $N_1, N_2, \ldots, N_m, \ldots$, de particules se trouvant dans les différents états quantiques $1, 2, \ldots, m, \ldots$

Cependant l'équation (118.15) est de portée plus générale que (118.1), puisque (118.1) se rapporte à un système comportant N particules, tandis que dans (118.15) le nombre total de particules ne figure pas de façon explicite. Ce nombre est une constante d'intégration. En effet chacun des termes de l'opérateur $\hat{H}$ (118.16) renferme un nombre égal d'opérateurs $\hat{a}$ et $\hat{a}^*$. Or comme les opérateurs $\hat{a}^*$ augmentent de 1 le nombre de particules se trouvant dans l'un des états et les opérateurs $\hat{a}$ diminuent de 1 le nombre de particules se trouvant dans l'un des états, le nombre total de particules $N = \Sigma N_m$ ne varie pas lorsqu'on fait agir l'opérateur $\hat{H}$, de sorte que l'on a

$$\frac{dN}{dt} = [\hat{H}, N] = 0. \tag{118.17}$$

Aussi $N =$ constante. C'est pour cette raison que l'*équation (118.15) est valable pour un nombre quelconque N de particules de Bose.*

Le hamiltonien (118.16) figurant dans la théorie de la seconde quantification peut être écrit sous une autre forme qui correspond à l'énergie d'un certain champ d'onde.

Soit $\psi(q)$ la fonction d'onde d'une particule. Développons cette fonction suivant les fonctions propres $\psi_n(q)$ des opérateurs L_1, L_2, L_3, s:

$$\psi(q) = \sum_n a_n \psi_n(q). \tag{118.18}$$

Considérons maintenant que les amplitudes a_n représentent non plus des nombres, mais des opérateurs jouissant des propriétés (118.14). La fonction ψ devient alors, elle aussi, un opérateur

$$\hat{\Psi}(q) = \sum_n \hat{a}_n \psi_n(q), \tag{118.19}$$

agissant sur les nombres $N_1, N_2, \ldots, N_m, \ldots$ Le fait de passer de l'équation (118.18) à l'équation (118.19) signifie que nous avons transité des nombres à des opérateurs, autrement dit que nous sommes passés de la théorie classique à la théorie quantique. Mais comme la description du mouvement d'une seule particule à l'aide du champ d'onde $\psi(q)$ est déjà un procédé quantique, on dit que le remplacement des amplitudes a_n par les opérateurs $\hat{a}_n$ constitue une s e c o n d e q u a n t i f i c a t i o n et on appelle la fonction d'onde $\hat{\Psi}$ f o n c t i o n d'o n d e q u a n t i f i é e[1]).

Notons que la transition de la fonction d'onde non quantifiée (118.18) à la fonction quantifiée (118.19) peut être assurée sans avoir recours aux opérateurs $\hat{a}_n$. Il s'ensuit en effet de (118.14) et de (118.19) que

$$\hat{\Psi}(q)\hat{\Psi}^*(q') - \hat{\Psi}^*(q')\hat{\Psi}(q) = \sum_{m,n} (\hat{a}_n \hat{a}_m^* - \hat{a}_m^* \hat{a}_n)\,\psi_n(q)\,\psi_m^*(q') =$$

$$= \sum_{m,n} \delta_{mn}\,\psi_m^*(q')\,\psi_n(q) = \sum_n \psi_n^*(q')\,\psi_n(q),$$

la somme étant étendue à toutes les fonctions propres. On démontre qu'une telle somme vaut $\delta(q' - q)$. Aussi peut-on exprimer la quantification d'une fonction d'onde par

$$\hat{\Psi}(q)\hat{\Psi}^*(q') - \hat{\Psi}^*(q')\hat{\Psi}(q) = \delta(q' - q). \tag{118.20}$$

A l'aide de la fonction d'onde quantifiée $\hat{\Psi}(q)$ (118.19) le hamiltonien (118.16) peut s'écrire

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2\mu}\int \nabla\hat{\Psi}^*(q)\,\nabla\hat{\Psi}(q)\,dq + \int \hat{\Psi}^*(q)\,U(q)\,\hat{\Psi}(q)\,dq +$$

$$+ \frac{1}{2}\iint \hat{\Psi}^*(q)\,\hat{\Psi}^*(q')\,W(q, q')\,\hat{\Psi}(q)\,\hat{\Psi}(q')\,dq\,dq'. \tag{118.21}$$

[1]) On ne doit pas perdre de vue que dans la théorie de seconde quantification l'acception usuelle du terme fonction d'onde sous-entend non pas $\hat{\Psi}$ mais la fonction $c(N_1, N_2, \ldots, N_m, \ldots, t)$.

L'équivalence de (118.21) et de (118.16) devient évidente en tenant compte de (118.19) et des expressions des éléments de matrice (118.6) et (118.7).

L'expression (118.21) du hamiltonien $\hat{H}$ peut être assimilée à l'énergie d'un certain champ d'onde qui est « quantifié » en ce sens que le champ classique $\psi(q)$ est remplacé par l'opérateur $\hat{\Psi}(q)$. Supposons en effet que l'on entende par $\psi(q)$ le champ d'onde de De Broglie-Schrödinger et que les interactions des différents éléments de ce champ sont telles que l'énergie d'interaction de deux de ces éléments soit proportionnelle au produit des densités $|\psi(q)|^2 |\psi(q')|^2$. L'équation « classique » d'un tel champ sera alors [1])

$$i\hbar \frac{\partial \psi(q)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(q) + U(q)\psi(q) + \psi(q) \int W(q, q') |\psi(q')|^2 dq'. \quad (118.22)$$

L'énergie totale sera égale à [2]):

$$H = \frac{\hbar^2}{2\mu} \int |\nabla \psi(q)|^2 dq + \int |\psi(q)|^2 U(q)\, dq + \frac{1}{2} \int |\psi(q)|^2 |\psi(q')|^2 W(q, q')\, dq\, dq'. \quad (118.23)$$

En développant de façon convenable ψ et ψ^* et en les remplaçant par les opérateurs $\hat{\Psi}$ et $\hat{\Psi}^*$ satisfaisant aux règles de commutation (118.20), nous retrouverons le hamiltonien (118.21) de la théorie de seconde quantification. Il en résulte que cette théorie permet d'utiliser une approche remarquable pour traiter la théorie des systèmes de particules identiques: *on commence par prendre en considération un champ classique ψ. On détermine pour ce champ l'expression de son énergie H et dans cette expression on remplace le champ classique ψ par l'opérateur $\hat{\Psi}$*. On arrive ensuite au hamiltonien $\hat{H}$ de la théorie de seconde quantification, ce qui nous autorise à parler de particules propres à ce champ ψ: *après quantification le champ manifeste une structure discrète, corpusculaire*. Ce procédé est connu sous le nom de « quantification du champ », et toute son importance réside en ce qu'il est applicable à tout champ classique [3]).

Dans l'exemple que nous avons étudié ci-dessus il s'agissait de la quantification d'un champ de De Broglie-Schrödinger pour le cas de particules de Bose.

---

[1]) Cette équation diffère de l'équation régulière de Schrödinger pour une seule particule par la forme du dernier terme qui exprime ici l'auto-interaction postulée des ondes ψ.

[2]) A l'aide de l'équation (118.22) on arrive à se rendre compte de ce que $dH/dt = 0$, autrement dit que H est une intégrale de mouvement. Comme le deuxième terme du second membre représente pertinemment une énergie potentielle dans un champ extérieur, et comme $H =$ const, on doit considérer l'expression tout entière comme l'énergie totale du champ.

[3]) La théorie générale de ce procédé de quantification est exposée dans: G. Wentzel, *Introduction à la mécanique quantique des champs d'ondes*.

On procédera exactement de la même manière pour effectuer la quantification pour le cas de particules de Fermi. La seule différence réside dans les propriétés des opérateurs $\hat{a}$, $\hat{a}^*$. Pour définir ces opérateurs, nous devons reprendre la transformation de l'équation (118.3) qu'il faut effectuer pour passer des variables $m_1, m_2, \ldots, m_N$ aux variables $N_1, N_2, \ldots, N_m \ldots$; elle est plus ardue dans le cas de particules de Fermi, du fait que lors de la permutation des particules les fonctions $c(m_1, m_2, \ldots, m_N, t)$ changent de signe. D'autre part, comme il a été indiqué ci-dessus, les nombres N_m ne peuvent assumer que deux valeurs: 0 et 1. Une fois que des transformations semblables à celles que nous avons vues ci-dessus auront été effectuées [1]) nous obtiendrons à partir de (118.3) l'équation (118.15) avec le hamiltonien (118.16); mais les opérateurs $\hat{a}_n$ et $\hat{a}_n^*$ seront maintenant définis autrement, à savoir

$$\hat{a}_n^* f(N_1, N_2, \ldots, 0_n, \ldots, N_m, \ldots) = \\ = \pm f(N_1, N_2, \ldots, 1_n, \ldots, N_m, \ldots). \quad (118.24)$$

$$\hat{a}_n^* f(N_1, N_2, \ldots, 1_n, \ldots, N_m, \ldots) = 0, \quad (118.24')$$

$$\hat{a}_n f(N_1, N_2, \ldots, 0_n, \ldots, N_m, \ldots) = 0, \quad (118.24'')$$

$$\hat{a}_n f(N_1, N_2, \ldots, 1_n, \ldots, N_m, \ldots) = \\ = \pm f(N_1, N_2, \ldots, 0_n, \ldots, N_m, \ldots), \quad (118.24''')$$

on prend le signe + ou — suivant que l'état n est précédé d'un nombre pair ou impair d'états occupés ($N_m = 1$), ces états étant disposés dans l'ordre des n croissants [2]). Il s'ensuit de ces règles que

$$\hat{a}_n^* \hat{a}_n = N_n \text{ (0 ou 1)}, \quad \hat{a}_n \hat{a}_n^* = 1 - N_n, \quad (118.25)$$

$$\hat{a}_n \hat{a}_m^* + \hat{a}_m^* \hat{a}_n = \delta_{mn}. \quad (118.26)$$

Nous voyons que dans le cas de particules de Fermi le signe des règles de commutation des opérateurs $\hat{a}$ est différent de celui des règles de commutation établies pour les particules de Bose.

Nous partons de (118.18) et refaisant les calculs qui mènent à (118.20) nous obtenons

$$\hat{\Psi}(q)\hat{\Psi}^*(q') + \hat{\Psi}^*(q')\hat{\Psi}(q) = \delta(q' - q). \quad (118.27)$$

Toutes les autres formules, notamment la formule (118.21) définissant $\hat{H}$, restent les mêmes que ci-dessus. Ainsi le hamiltonien $\hat{H}$ pris conjointe-

[1]) Voir par exemple P. A. M. Dirac, *The principles of Quantum Mechanics* 4th ed. Oxford. At the Clarendon Press, 1958; ou V. A. Fock, Zs. f. Phys. 75 622 (1932).

[2]) On peut également utiliser la fonction de Wigner ν_n définie par

$$\nu_n = \prod_{m \leqslant n} (1 - 2N_m),$$

et au lieu du signe ± on utilisera dans les formules (118.24)

$$\nu_n \ (\nu_n = \pm 1).$$

ment avec la règle de quantification (118.27) peut être considéré comme un hamiltonien ayant subi une seconde quantification et caractérisant des ondes électroniques dont l'équation « classique » est (118.23). Pour les deux cas considérés la règle de quantification peut être exprimée par une seule formule:

$$[\hat{\Psi}(q), \hat{\Psi}^*(q')]_{\pm} = \delta(q'-q), \tag{118.28}$$

où on prend le signe + pour les particules de Fermi et le signe — pour les particules de Bose.

En physique moderne on a souvent affaire à des phénomènes de production et d'annihilation de particules. En toute rigueur l'étude de ces phénomènes se situe en dehors du cadre de la mécanique quantique. Cependant la méthode de seconde quantification qui ne fait pas intervenir de façon explicite le nombre total de particules peut être aisément étendue au cas où le nombre de particules est variable et peut donc être utilisée pour la description des processus de production et d'annihilation des particules. En effet en adjoignant au hamiltonien $\hat{H}$ (118.16) un terme de la forme

$$\hat{Q} = \sum_n \hat{Q}_n \hat{a}_n + \sum_n \hat{Q}_n^* \hat{a}_n^*, \tag{118.29}$$

où $\hat{Q}_n$ et $\hat{Q}_n^*$ sont des opérateurs caractérisant l'interaction des particules considérées avec d'autres particules jouissant de la capacité d'absorber ou d'émettre des particules de la première espèce, le nombre total N de particules ne sera plus une intégrale de mouvement puisque $[\hat{Q}, \hat{N}] \neq 0$, les termes en $\hat{a}^*$ caractérisant alors la *production* de particules et les termes en $\hat{a}$ leur *annihilation* (cf. (118.12) et (118.12')).

Si on assimile les quanta de lumière (d'une manière plus générale, les photons) à des particules, on peut considérer les processus d'absorption ou d'émission de la lumière comme des processus de production et d'annihilation de photons. Une théorie quantique de rayonnement basée sur ces considérations a été développée par Dirac [1]). Par une méthode analogue on peut étudier les phénomènes de production et d'annihilation des électrons et des positrons accompagnant les désintégration $\beta^{\pm}$, les phénomènes de production et d'annihilation de paires de particules, les phénomènes de formation et de désintégration de mesons, etc. Tous ces phénomènes sont étudiés par la *théorie quantique des champs* [2]).

La théorie de la seconde quantification trouve également de nombreuses applications en statistique quantique.

---

1) P. A. M. Dirac, *The principles of Quantum Mechanics*, 4th ed. Oxford. At the Clarendon Press, 1958.

2) N. Bogolioubov, D. Chirkov, *Introduction à la théorie des champs quantifiés*, M., 1973, (en russe); A. Akhiezer, V. Berestezki, *Electrodynamique quantique*, M., 1969, (en russe).

§ 119. Application de la méthode de seconde quantification à la théorie des transitions quantiques

Nous nous proposons de calculer les probabilités de transition d'un état quantique à un autre dans un ensemble de particules identiques, sous l'influence d'une perturbation. Nous utiliserons pour ce calcul la méthode de la seconde quantification. Pour fixer les idées nous considérerons les transitions déterminées par de faibles interactions entre les particules.

Il est tout indiqué alors de choisir en qualité de variables les grandeurs L_1, L_2, L_3, s puisqu'elles permettent de décrire l'état des particules de telle façon que l'une d'elles (L_1 par exemple) soit égale à l'énergie de la particule $L_1(q_k) = E(q_k)$. Dans ces conditions la matrice H_{mn} sera diagonale. Si on désigne par ε_m les valeurs propres de l'énergie des particules, on aura $H_{mn} = \varepsilon_m \delta_{mn}$. Avec ce choix de variables l'équation (118.15) s'écrit

$$i\hbar \frac{d}{dt} c(N_1, N_2, \ldots, t) = \sum_m \varepsilon_m N_m c(N_1, N_2, \ldots, t) + \\ + \frac{1}{2} \sum_{m, m', n, n'} \hat{a}_m^* \hat{a}_{m'}^* W_{mm' nn'} \hat{a}_n \hat{a}_{n'} c(N_1, N_2, \ldots, t). \qquad (119.1)$$

La somme $\sum_m \varepsilon_m N_m = E$ représente l'énergie totale de toutes les particules, compte non tenu de leurs interactions mutuelles. En remplaçant les fonctions $c(N_1, N_2, \ldots, t)$ par les amplitudes variant lentement $b(N_1, N_2, \ldots, t) = c(N_1, N_2, \ldots, t)\, e^{\frac{i}{\hbar}\sum \varepsilon_m N_m t}$, on obtient au lieu de (119.1) une équation pour $b(N_1, N_2, \ldots, t)$:

$$i\hbar \frac{d}{dt} b(N_1, N_2, \ldots, t) = \frac{1}{2} \sum_{m, m', n, n'} e^{-\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_m + \varepsilon_{m'} - \varepsilon_n - \varepsilon_{n'})t} \times \\ \times \hat{a}_m^* \hat{a}_{m'}^* W_{mm' nn'} \hat{a}_n \hat{a}_{n'} b(N_1, N_2, \ldots, t). \qquad (119.2)$$

Supposons qu'à l'instant initial la population des différents états soit caractérisée par les nombres N_1^0, $N_2^0, \ldots$, qui sont tels que pour $t = 0$ toutes les amplitudes sont nulles, à l'exclusion de

$$b^0 = b(N_1^0, N_2^0, \ldots, N_m^0, \ldots, N_{m'}^0, \ldots, N_n^0, \ldots, N_{n'}^0, \ldots) = 1.$$

Utilisons le procédé usuel de la théorie de perturbation et portons dans le deuxième membre de l'équation (119.2) la valeur initiale de b^0. Compte tenu des propriétés des opérateurs $\hat{a}_m^*$, $\hat{a}_{m'}^*$, $\hat{a}_n$, $\hat{a}_{n'}$ (cf. (118.12), (118.12')) nous obtiendrons alors une équation donnant en première approximation $b^{(1)}$:

$$i\hbar \frac{d}{dt} b^{(1)}(N_1^0, N_2^0, \ldots, N_m^0 + 1, \ldots, N_{m'}^0 + 1, \ldots, N_n^0 - 1, \ldots \\ \ldots, N_{n'}^0 - 1, \ldots, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_m + \varepsilon_{m'} - \varepsilon_n - \varepsilon_{n'})t} (N_m^0 + 1)^{1/2} \times \\ \times (N_{m'}^0 + 1)^{1/2} N_n^{0\,1/2} N_{n'}^{0\,1/2} W_{mm', nn'}. \qquad (119.3)$$

Intégrons par rapport au temps et calculons la probabilité de transition par unité de temps $P_{mm',\,nn'} = \frac{d}{dt}\,|b^{(1)}|^2$ (ce calcul se fait suivant § 84); nous obtenons alors

$$P_{mm',\,nn'} = (N_m^0 + 1)(N_{m'}^0 + 1)\,N_n^0 N_{n'}^0 \frac{2\pi}{h} \times$$

$$\times\,|W_{mm',\,nn'}|^2\,\delta(\varepsilon_m + \varepsilon_{m'} - \varepsilon_n - \varepsilon_{n'}), \qquad (119.4)$$

la présence de la fonction « δ » assure la loi de conservation de l'énergie.

En procédant de même et en donnant à a_m^*, $a_{m'}^*$, a_n et $a_{n'}$ figurant dans (119.2) la signification des opérateurs de Fermi-Dirac (118.24) nous obtiendrons pour les particules de Fermi:

$$P_{mm',\,nn'} = (1 - N_m^0)(1 - N_{m'}^0)\,N_n^0 N_{n'}^0\,\frac{2\pi}{h}\,|W_{mm',\,nn'}|^2 \times$$

$$\times\,\delta(\varepsilon_m + \varepsilon_{m'} - \varepsilon_n - \varepsilon_{n'}). \qquad (119.5)$$

Ces formules montrent que pour un système de particules identiques, la probabilité de transition d'un état initial $(n,\, n')$ à un état final $(m,\, m')$ dépend non seulement du nombre de particules dans l'état initial $(n,\, n')$, mais aussi de la population de l'état final $(m,\, m')$. C'est un résultat absolument nouveau de la théorie quantique, qui était inconnu en mécanique classique. Pour les particules de Bose la probabilité de transition est d'autant plus grande que le nombre de particules occupant l'état final est grand. Les particules de Bose manifestent donc une tendance à s'accumuler dans un seul état. Par contre, pour les particules de Fermi la probabilité de transition est nulle si l'état final est déjà occupé $(N_m^0 = 1$ ou $N_{m'}^0 = 1)$. C'est une nouvelle formulation du principe de Pauli.

§ 120. Hypothèse concernant les collisions. Gaz de Fermi-Dirac et gaz de Bose-Einstein

Dans la théorie cinétique classique on admet que la probabilité de transition de particules d'un état n et n' (ε_n et $\varepsilon_{n'}$ étant les énergies des particules) à un état m, m' (énergies ε_m et $\varepsilon_{m'}$), ces transitions résultant de collisions, est proportionnelle aux nombres N_n, $N_{n'}$ de particules dans l'état initial:

$$P_{mm',\,nn'} = A_{mm',\,nn'}\,N_n N_{n'}. \qquad (120.1)$$

En désignant par $\bar{N}_n$ et $\bar{N}_{n'}$ les nombres moyens de particules se trouvant dans les états n et n', *on suppose* en conformité avec (120.1) que le nombre moyen de transitions entre les états n, n' et les états m, m' est égal à

$$\bar{P}_{mm',\,nn'} = A_{mm',\,nn'}\,\bar{N}_n \bar{N}_{n'}. \qquad (120.1')$$

Simultanément on a $A_{mm', nn'} = A_{nn', mm'}$ (principe dit de « balance détaillée ») [1].

Selon la mécanique quantique, quand on a affaire à un gaz constitué de particules identiques, on doit adopter une autre hypothèse sur le nombre moyen de transitions résultant de collisions. Nous avons montré au paragraphe précédent que la probabilité de transition dépend aussi bien du nombre de particules se trouvant dans les états initiaux que du nombre de particules occupant les états finals; donc au lieu de (120.1) on aura pour des particules de Fermi, conformément à (119.4) et (119.5),

$$P_{mm', nn'} = A_{mm', nn'} (1 - N_m)(1 - N_{m'}) \times N_n N_{n'} \qquad (120.2)$$

(N_m, $N_{m'}$, N_n, $N_{n'} = 1$ ou 0). On voit que dans cette formule le principe de Pauli se manifeste de façon explicite: si l'un des états finals est occupé $N_m = 1$ ou $N_m' = 1$, la transition ne peut avoir lieu. Pour des particules de Bose on a

$$P_{mm'; nn'} = A_{mm', nn'} (N_m + 1)(N_{m'} + 1) N_n N_{n'}. \qquad (120.3)$$

Les facteurs ($N_m + 1$) et ($N_{m'} + 1$) ne jouent pas ici un rôle aussi évident que les facteurs ($1 - N_m$) et ($1 - N_{m'}$) de la formule correspondante pour les particules de Fermi. Nous avons cependant montré au § 119 que ces facteurs étaient indispensables. Nous avons déjà noté que les particules de Bose ont tendance à s'associer en passant sur les niveaux les plus peuplés [2]).

En mécanique quantique l'égalité des quantités $A_{mm', nn'}$ et $A_{nn', mm'}$ (transition inverse) s'ensuit de ce que $A_{mm', nn'}$ est proportionnel au carré du module de l'élément matriciel de l'énergie d'interaction $W_{mm', nn'}$, et $W_{mm', nn'} = W^*_{nn', mm'}$ (voir renvoi au bas de la page).

En conformité avec les formules (120.2) et (120.3) on adopte en mécanique quantique pour le calcul du nombre moyen de transitions déterminées par des collisions au sein d'un gaz de particules identiques au lieu de (120.1') l'expression suivante:

$$\bar{P}_{mm', nn'} = A_{mm', nn'} (1 \pm \bar{N}_m)(1 \pm \bar{N}_{m'}) \bar{N}_n \bar{N}_{n'}, \qquad (120.4)$$

le signe moins étant valable pour les particules de Fermi et le signe plus pour les particules de Bose. Nous considérerons la formule (120.4) comme

[1]) Ce principe n'est pas toujours valable; mais il l'est dans la première approximation de la théorie des transitions quantiques (cf. §§ 84, 85); il est strictement valable dans le cas où les forces d'interaction mutuelle des particules sont des forces centrales (cf. § 44 et le renvoi à une publication de D. Blokhintsev).

[2]) Cette circonstance détermine une remarquable propriété d'un gaz de bosons: aux basses températures se produit une condensation très particulière de ces gaz, qui se manifeste même si on les considère comme des gaz parfaits, où les forces d'interaction des particules sont infiniment faibles (cf. A. Einstein, *Berichte der Preuss.* Akad. 3 (1925)). La théorie du gaz idéal de Bose a été développée par N. Bogolioubov (Journ. Phys. USSR, XI, 23 (1947)). Cette théorie permet de donner une interprétation du phénomène de superfluidité de l'hélium.

l'expression d'une *nouvelle hypothèse sur le nombre moyen de collisions de particules*, basée sur la mécanique quantique [1]). Il est évident que (120.4) se ramène à l'expression classique (120.1) si le nombre moyen de particules se trouvant dans chacun des états est petit devant 1.

Calculons maintenant la répartition par énergie des particules d'un gaz de Bose ou de Fermi dans les conditions de l'équilibre thermique. A l'équilibre thermique le nombre de transitions dans les états n, n' par suite des collisions de particules qui se trouvaient initialement dans les états m, m' doit être égal au nombre de transitions inverses. Nous obtenons alors de (120.4) (par suite de l'égalité $A_{mm', nn'} = A_{nn', mm'}$)

$$(1 \pm \bar{N}_m)(1 \pm \bar{N}_{m'})\, \bar{N}_n \bar{N}_{n'} = (1 \pm \bar{N}_n)(1 \pm \bar{N}_{n'})\, \bar{N}_m \bar{N}_{m'}. \qquad (120.5)$$

D'autre part, à l'équilibre on admettra que le nombre moyen de particules dans chacun des états $\bar{N}_m$ n'est fonction que de l'énergie ε_m de l'état considéré $[\bar{N}_m = \bar{N}(\varepsilon_m)]$. En raison de la loi de conservation de l'énergie lors des collisions (cf. (119.4) et (119.5)), nous avons

$$\varepsilon_m + \varepsilon_{m'} = \varepsilon_n + \varepsilon_{n'}. \qquad (120.6)$$

De (120.5) on obtient alors

$$\frac{\bar{N}_m}{1 \pm \bar{N}_m} \, \frac{\bar{N}_{m'}}{1 \pm \bar{N}_{m'}} = \frac{\bar{N}_n}{1 \pm \bar{N}_n} \, \frac{\bar{N}_{n'}}{1 \pm \bar{N}_{n'}} = C, \qquad (120.5')$$

où C est une constante dont la valeur ne dépend que de la valeur de la somme $\varepsilon_m + \varepsilon_{m'}$ ou de la somme $\varepsilon_n + \varepsilon_{n'}$ qui est égale à $\varepsilon_m + \varepsilon_{m'}$ (c'est une conséquence de l'hypothèse concernant $\bar{N}$ et de la loi de conservation de l'énergie (120.6)). On écrira donc

$$\frac{\bar{N}_m}{1 \pm \bar{N}_m} \, \frac{\bar{N}_{m'}}{1 \pm \bar{N}_{m'}} = C(\varepsilon_m + \varepsilon_{m'}). \qquad (120.5'')$$

En posant $\dfrac{\bar{N}_m}{1 \pm \bar{N}_m} = \varphi(\varepsilon_m)$ nous transcrivons (120.5″) sous la forme

$$\varphi(\varepsilon_m)\, \varphi(\varepsilon_{m'}) = C(\varepsilon_m + \varepsilon_{m'}). \qquad (120.7)$$

En différentiant cette égalité d'abord par rapport à ε_m, puis par rapport à $\varepsilon_{m'}$ et divisant la première dérivée par la seconde il vient

$$\frac{\varphi'(\varepsilon_m)}{\varphi(\varepsilon_m)} = \frac{\varphi'(\varepsilon_{m'})}{\varphi(\varepsilon_{m'})} = -\frac{1}{\Theta}, \qquad (120.8)$$

---

[1]) Nous disons que (120.4) exprime une hypothèse parce que dans la formule (120.2) donnant la probabilité des transitions on entend par N_n, N_n', N_m, N_m' les populations réelles des niveaux, tandis que dans (120.4) figurent les valeurs moyennes $\bar{N}_n$, $\bar{N}_n'$, $\bar{N}_m$, $\bar{N}_m'$. L'égalité $\overline{(1 \pm N_m)(1 \pm N_{m'}) N_n N_{n'}} = (1 \pm \bar{N}_m)(1 \pm \bar{N}_{m'})\, \bar{N}_n \bar{N}_{n'}$ n'est pas évidente et n'est pas toujours satisfaite.

où Θ est une constante indépendante de ε. Si nous intégrons maintenant (120.8) par rapport à ε_m, nous obtenons

$$\varphi(\varepsilon_m) = e^{-\frac{\varepsilon_m}{\Theta} + \alpha}, \tag{120.9}$$

α étant la constante d'intégration. On en tire le nombre moyen de particules dans l'état d'énergie ε_m:

$$\bar{N}_m = \overline{N(\varepsilon_m)} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_m}{\Theta} - \alpha} \pm 1} \tag{120.10}$$

(le signe + pour les fermions, le signe — pour les bosons). Pour de grandes énergies des particules ($\varepsilon \to \infty$) la loi de répartition en énergies doit se réduire à la loi classique de Boltzmann

$$\bar{N}(\varepsilon_m) = \text{const} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}}, \tag{120.11}$$

où k est la constante de Boltzmann et T la température absolue. En posant dans (120.10) $\varepsilon_m \to \infty$ et identifiant terme à terme avec (120.11) on trouve que $\Theta = kT$. On obtient donc en définitive

$$\bar{N}_m = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_m}{kT} - \alpha} \pm 1}. \tag{120.12}$$

La constante d'intégration α se laisse déterminer en remarquant que le nombre de particules dans tous les états est égal au nombre total de particules contenues dans le volume considéré du gaz:

$$\sum_m \bar{N}_m = N. \tag{120.13}$$

L'ensemble des particules satisfaisant à la loi de répartition (120.12) prise avec le signe (+) porte le nom de gaz de Fermi-Dirac, et lorsqu'elle est prise avec le signe (—) on a affaire à un gaz de Bose-Einstein. La loi (120.12) est explicitement écrite pour des états discrets.

Introduisons le nombre d'états par intervalle d'énergie $d\varepsilon$, en le désignant par $V\rho(\varepsilon)\,d\varepsilon$, V étant le volume total du gaz. En sommant (120.12) pour tous les états quantiques dont l'énergie est comprise entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$, nous déterminons le nombre moyen de particules du gaz, ayant une énergie comprise entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$ (loi de répartition par énergie)

$$F(\varepsilon)\,d\varepsilon = \frac{V\rho(\varepsilon)\,d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{\Theta} - \alpha} \pm 1};$$

en divisant par V on obtient le nombre de particules par unité de volume du gaz

$$f(\varepsilon)\,d\varepsilon = \frac{\rho(\varepsilon)\,d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{\Theta}-\alpha} \pm 1}. \qquad (120.14)$$

Au lieu de (120.13) on aura maintenant

$$\int_0^\infty f(\varepsilon)\,d\varepsilon = \int_0^\infty \frac{\rho(\varepsilon)\,d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{\Theta}-\alpha} \pm 1} = n, \qquad (120.15)$$

avec $n = N/V$, densité du nombre de particules [1]).

La répartition (120.14) prise avec le signe (+) est désignée sous le nom de répartition de Fermi-Dirac et celle prise avec le signe (—) est la répartition dite de Bose-Einstein. La particularité la plus importante de la répartition de Fermi-Dirac est l'existence d'une énergie au point zéro des particules du gaz. Pour le démontrer, posons $\alpha = \frac{\varepsilon_0}{\Theta}$: nous avons alors

$$\int_0^\infty \frac{\rho(\varepsilon)\,d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\Theta}} + 1} = n, \quad f(\varepsilon) = \frac{\rho(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\Theta}} + 1}. \qquad (120.16)$$

Pour $\Theta \to 0$ (basses températures) ε_0 doit être plus grand que zéro (en comptant les énergies à partir de la valeur zéro, ε est donc > 0), sinon $f(\varepsilon) \to 0$ pour $\Theta \to 0$ et on n'arrive plus à satisfaire à la première égalité (120.16). Nous voyons également que pour $\Theta \to 0$, $f(\varepsilon) = \rho(\varepsilon)$ pour tous les $\varepsilon < \varepsilon_0$, et $f(\varepsilon) = 0$ pour tous les $\varepsilon > \varepsilon_0$, ce qui signifie que dans un gaz de Fermi-Dirac se trouvant au zéro absolu tous les états situés au-dessous de $\varepsilon = \varepsilon_0$ sont occupés, et tous les états se trouvant au-dessus de ε_0 sont vacants. On appelle l'énergie des particules comprise entre $\varepsilon = 0$ et $\varepsilon = \varepsilon_0$ énergie au point zéro du gaz. Une étude plus poussée montre que cette répartition ne varie que fort lentement avec la température tant que celle-ci est telle que $\Theta = kT \ll \varepsilon_0$. Il est donc évident que ε_0 est l'*énergie maximum que peuvent avoir un zéro absolu les particules d'un gaz de Fermi-Dirac.*

Nous avons établi les répartitions de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein en partant de l'hypothèse (120.4) sur les collisions. On peut les établir tout aussi bien en partant des principes généraux de la thermodynamique

---

[1]) Il est évident que $\rho(\varepsilon)$ ne peut dépendre du volume du gaz, car s'il en était ainsi la fonction de répartition en dépendrait aussi. L'indépendance de $\rho(\varepsilon)$ avec V se manifeste toujours, tant que le volume du gaz est plus grand que λ^3, où λ est la longueur d'onde correspondant à la majorité des états occupés.

statistique (ensemble de Gibbs) sans faire aucune hypothèse supplémentaire sur la cinétique des processus à l'étude [1]).

Les calculs basés sur la mécanique quantique se distinguent des calculs basés sur la mécanique classique par des procédés différents d'estimation du nombre d'états d'énergie possibles. En mécanique quantique un état est défini lorsqu'on connaît une fonction d'onde Ψ symétrique ou antisymétrique; les permutations de particules entre les différents états ne font pas apparaître un nouvel état (Ψ reste inchangée ou change de signe). En mécanique classique toute permutation conduit à l'apparition d'un nouvel état des particules. La statistique classique, du fait qu'elle se base sur un tel procédé de calcul du nombre d'états disponibles, constitue un cas limite de la statistique quantique qui, elle, détermine le nombre d'états d'après le nombre de fonctions d'onde différentes (on peut montrer que la statistique classique découle de la statistique quantique lorsque le nombre de particules contenues dans le volume λ^3, λ étant la longueur d'onde moyenne, est beaucoup plus petit que 1). Dans le domaine quantique on distingue deux statistiques, la statistique de Fermi-Dirac (pour les particules qui obéissent au principe de Pauli — Ψ antisymétriques) et la statistique de Bose-Einstein (Ψ symétriques pour les particules de Bose). Il est bien entendu que les principes fondamentaux de ces deux statistiques sont les mêmes.

Appliquons la statistique de Fermi-Dirac aux électrons de conduction d'un métal. On peut considérer en approximation que ces électrons se comportent comme des particules libres [2]). Calculons le nombre d'états par intervalle d'énergie $\rho(\varepsilon)$. Dans le volume $L^3 = V$ du métal les états des particules libres correspondent à des ondes stationnaires, mais il est plus commode de considérer des ondes progressives se propageant dans un volume de métal infiniment grand; nous admettrons cependant que dans tout élément de volume $L^3 = V$ l'état se reproduit exactement (« condition de périodicité »). Il est légitime d'admettre l'existence d'une telle périodicité tant que $L \gg \lambda$, λ étant la longueur d'onde correspondant aux états dont l'occupation est la plus forte. Les fonctions d'onde seront des ondes progressives planes de la forme

$$\psi = \frac{e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}}{(2\pi L)^{3/2}} \tag{120.17}$$

(normation à 1 pour L^3); k_x, k_y et k_z y ont les valeurs suivantes

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L}. \tag{120.18}$$

Avec un tel choix de valeurs de k_x, k_y, k_z l'état se reproduit dans tous les volumes L^3. Les états sont indexés par les nombres n_x, n_y, n_z. Ces trois

[1]) Voir M. Léontovitch, *Physique statistique*, M., 1944 (en russe).

[2]) Il n'existe pas encore de justification rigoureuse de cette approximation et on ne sait quelles sont les limites de sa validité.

nombres seront groupés en un seul, que nous désignerons par m et qui figurait déjà dans (120.12).

Formons la somme $\sum \Delta n_x \, \Delta n_y \, \Delta n_z \, (\Delta n = \pm 1)$ suivant les états compris dans l'intervalle d'énergie ε, $\varepsilon + d\varepsilon$. D'après (120.18) nous avons

$$\Delta n_x \, \Delta n_y \, \Delta n_z = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \Delta k_x \, \Delta k_y \, \Delta k_z,$$

et par conséquent

$$\sum_{\varepsilon,\, \varepsilon + d\varepsilon} \Delta n_x \, \Delta n_y \, \Delta n_z = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{\varepsilon,\, \varepsilon + d\varepsilon} \Delta k_x \, \Delta k_y \, \Delta k_z =$$

$$= \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\varepsilon,\, \varepsilon + d\varepsilon} dk_x \, dk_y \, dk_z =$$

$$= \frac{V}{(2\pi)^3} \iint_{\varepsilon,\, \varepsilon + d\varepsilon} k^2 \frac{dk}{d\varepsilon} d\varepsilon \, d\Omega = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} k^2 \frac{dk}{d\varepsilon} d\varepsilon. \qquad (120.19)$$

Comme pour des particules libres $\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2\mu} k^2$ et qu'à chaque valeur de $\mathbf{k}$ correspondent deux états d'orientation différente du spin électronique, nous obtenons

$$V\rho(\varepsilon) \, d\varepsilon = \frac{8\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{(2\mu)^{3/2}}{2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon. \qquad (120.20)$$

En portant cette expression de $\rho(\varepsilon)$ dans (120.14) nous trouvons la loi de répartition des électrons libres:

$$f(\varepsilon) \, d\varepsilon = \frac{8\pi}{(2\pi\hbar)^3} \frac{(2\mu)^{3/2}}{2} \frac{\varepsilon^{1/2} \, d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\Theta}} + 1}. \qquad (120.21)$$

Calculons la valeur maximum ε_0 de l'énergie pour $\Theta = 0$. Puisque $\Theta = 0$ entraîne $f(\varepsilon) = 0$ pour $\varepsilon > \varepsilon_0$, il s'ensuit de (120.16) et de (120.21)

$$n = \int_0^{\varepsilon_0} f(\varepsilon) \, d\varepsilon = \frac{8\pi}{(2\pi\hbar)^3} \frac{(2\mu)^{3/2}}{2} \int_0^{\varepsilon_0} \varepsilon^{1/2} \, d\varepsilon = \frac{8\pi}{(2\pi\hbar)^3} \frac{(2\mu)^{3/2}}{2} \frac{2}{3} \varepsilon_0^{3/2} \qquad (120.22)$$

et de là

$$\varepsilon_0 = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2\mu} \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3}. \qquad (120.23)$$

On trouve que pour les métaux ($n \sim 10^{22}$ cm^{-3}) l'énergie maximum ε_0 que peuvent avoir les électrons est égale à quelques électrons-volts. L'énergie moyenne des électrons au zéro absolu $\bar{\varepsilon}(0)$ est du même ordre de grandeur ($\bar{\varepsilon}(0) = 3/5 \, \varepsilon_0$). D'après la théorie classique l'énergie moyenne des électrons devrait être beaucoup plus petite ($3/2 \, kT$). Une étude plus poussée montre que ε_0 ne dépend que faiblement de la température tant

que celle-ci est inférieure à $T_0 = \frac{\varepsilon_0}{k}$. Pour un gaz électronique cette température est de 10 000° environ. On peut démontrer qu'aux températures $T \gg T_0$ la répartition de Fermi-Dirac retombe sur celle de Maxwell:

$$f(\varepsilon)\, d\varepsilon = \text{const}\cdot e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon. \qquad (120.24)$$

La température T_0 est appelée température de dégénérescence du gaz électronique. La mise en œuvre de la statistique de Fermi-Dirac pour l'étude du gaz électronique a permis de surmonter nombre de difficultés de principe qui surgissent dans la théorie électronique classique des métaux, et constitue le point de départ de la théorie moderne des métaux [1]).

A titre d'exemple d'une répartition de Bose-Einstein nous considérerons le rayonnement du corps noir. Nous assimilerons les quanta de lumière (les photons) à des particules. L'énergie ε de ces particules est liée au nombre d'onde k par la relation $\varepsilon = \hbar\omega = \hbar ck$, soit $\frac{d\varepsilon}{dk} = \hbar c$. Comme les états des photons peuvent être représentés par des ondes planes, le nombre d'états par intervalle d'énergie sera donné par (120.19) que l'on doit multiplier encore par 2 puisqu'à chaque valeur de **k** on trouve deux polarisations indépendantes. On tire de (120.19)

$$\rho(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{8\pi}{(2\pi)^3} \left(\frac{\varepsilon}{\hbar c}\right)^2 \frac{1}{\hbar c}\, d\varepsilon. \qquad (120.25)$$

La répartition des photons d'après leurs énergies est donc

$$f(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{8\pi}{(2\pi\hbar c)^3} \frac{\varepsilon^2\, d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{\Theta} - \alpha} - 1}. \qquad (120.26)$$

Le nombre total de photons étant indéterminé ($= \infty$) on ne peut pas utiliser la condition (120.15) pour déterminer α. L'énergie par unité de volume et par intervalle d'énergie $d\varepsilon$ sera égale à $\varepsilon f(\varepsilon)\, d\varepsilon$; étant donné que $\varepsilon = \hbar\omega$ nous pouvons passer à la densité de rayonnement $u(\omega)$ par intervalle de fréquence $d\omega$; on a $u(\omega)\, d\omega = \varepsilon f(\varepsilon)\, \hbar d\omega$. On en tire

$$u(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{\Theta} - \alpha} - 1}. \qquad (120.26')$$

[1]) La littérature concernant la théorie quantique des métaux est fort étendue. Nous citerons en particulier les livres suivants: A. Abrikossov, *Introduction à la théorie des métaux normaux*, M., 1972 (en russe); I. Lifchitz et coll., *Théorie électronique des métaux*, M., 1971 (en russe); *The Physics of Metals. 1. Electrons*, Ed. by J. Ziman, Cambridge, 1969.

Pour $\hbar\omega \ll \Theta$ la loi de répartition quantique doit redonner la loi classique de Rayleigh-Jeans (§ 6). Pour obtenir cette loi il suffit de poser $\alpha = 0$, ce qui donne

$$u(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{\Theta}} - 1}, \qquad (120.26'')$$

or c'est la formule de Planck [1]).

[1]) La mise en œuvre de la méthode de Gibbs permet d'obtenir directement la formule (120.26'') sans avoir recours à la loi de Rayleigh-Jeans (voir renvoi au bas de la page 534).

CHAPITRE XXI

ATOMES À PLUSIEURS ÉLECTRONS

§ 121. Atome d'hélium

L'atome d'hélium, le deuxième élément du système périodique, est le plus simple des atomes à plusieurs électrons. Et cependant son étude par la mécanique classique a été un échec total. Les tentatives entreprises d'en faire le calcul par les procédés de la mécanique classique (compte tenu des conditions quantiques de Bohr) ont abouti à la conclusion que la mécanique classique est inutilisable dès qu'il s'agit de systèmes atomiques comportant deux et plus de deux électrons. On avait alors avancé l'hypothèse de l'existence de certains « effets non mécaniques ». La mécanique quantique moderne ne connaît aucune difficulté de principe à traiter le problème de systèmes à plusieurs électrons (bien que les calculs en soient assez ardus).

Nous commencerons par une étude qualitative des états que peut avoir un atome d'hélium en nous appuyant pour ce faire sur la théorie générale de systèmes composés de particules identiques, exposée aux §§ 114-117. Déterminons d'abord la forme générale de l'opérateur de Hamilton $\hat{H}$ pour les électrons de l'atome d'hélium. Les interactions qui se manifestent au sein d'un atome d'hélium peuvent être classées en deux groupes. Le premier groupe comporte les interactions coulombiennes entre le noyau et les électrons, qui sont assez importantes, et dans le deuxième les faibles interactions magnétiques déterminées par les interactions mutuelles des électrons et celles des électrons avec le mouvement orbital [1]).

Soient x_1, y_1 z_1 ($\mathbf{r}_1$) et x_2, y_2, z_2 ($\mathbf{r}_2$) les coordonnées et $\hat{s}_1$ et $\hat{s}_2$ les spins des deux électrons. L'opérateur des interactions coulombiennes est

$$U = -\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}, \qquad (121.1)$$

les deux premiers termes du second membre représentent les énergies d'interactions du premier et du second électrons avec le noyau atomique dont la charge est $+2e$; le troisième terme représente l'énergie de l'interaction coulombienne mutuelle des deux électrons (fig. 87).

[1]) On doit faire entrer dans ce deuxième groupe les corrections déterminées par la dépendance de la masse de l'électron avec la vitesse (cf. § 65).

Désignons par $\hat{W}$ l'opérateur des interactions magnétiques, il dépend des spins, de la position et de la vitesse des électrons:

$$\hat{W} = \hat{W}(\hat{\mathbf{s}}_1, \hat{\mathbf{s}}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, -i\hbar\nabla_1 - i\hbar\nabla_2). \qquad (121.2)$$

En prenant encore en ligne de compte l'énergie cinétique des deux électrons, le hamiltonien total des deux électrons d'un atome d'hélium se présente sous la forme suivante:

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \hat{\mathbf{s}}_1, \hat{\mathbf{s}}_2) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} + \hat{W}. \qquad (121.3)$$

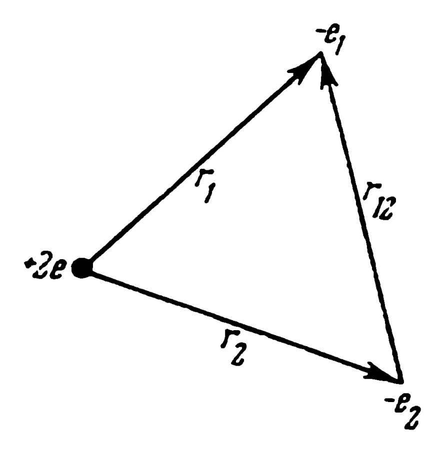


Fig. 87. Interactions dans un atome He.

Nous savons (cf. § 74) que le dernier terme du second membre est fort petit et que c'est lui qui détermine la structure en multiplet des spectres. Comme dans ce qui suit nous nous contenterons d'une analyse qualitative de la structure en multiplet des niveaux de l'atome d'hélium, nous négligerons ce terme et nous fonderons notre étude sur le hamiltonien

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}. \qquad (121.4)$$

Dans cette approximation où l'on néglige les faibles interactions des spins, les variables décrivant le mouvement des centres de masses des électrons et celles caractérisant leurs spins peuvent être séparées. En adoptant en qualité de variables de spin les projections des spins sur une direction arbitraire (l'axe OZ par exemple (s_{z1} et s_{z2}, nous pouvons écrire la fonction d'onde totale des deux électrons de l'atome d'hélium (cf. § 60) sous la forme suivante:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_{z1}, s_{z2}) = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\cdot S(s_{z1}, s_{z2}), \qquad (121.5)$$

où $S(s_{z1}, s_{z2})$ désigne la partie de la fonction d'onde Ψ, qui dépend des spins.

L'opérateur de Hamilton $\hat{H}$ (121.4) (ainsi que son expression exacte (121.3)) est symétrique par rapport aux deux électrons, ceux-ci étant identiques. Aussi peut-on appliquer au cas à l'étude le résultat de la théorie générale (§ 115) selon lequel la fonction d'onde Ψ (121.5) doit être soit antisymétrique, soit symétrique par rapport aux particules, selon qu'elles obéissent ou non au principe de Pauli.

L'expérience montre que les électrons sont soumis au principe de Pauli (il a d'ailleurs été initialement établi pour les électrons). Par conséquent la fonction d'onde (121.5) doit être antisymétrique par rapport à toute permutation des électrons, ce qui s'écrit

$$\hat{P}_{12}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_{z1}, s_{z2}) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_{z1}, s_{z2}). \qquad (121.6)$$

Nous pouvons présenter l'opérateur de permutation sous la forme d'un produit de deux opérateurs de permutation $\hat{P}'_{12}$ et $\hat{P}''_{12}$ dont le premier permute les coordonnées des centres de masses des électrons $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$ et le second les spins électroniques s_{z1} et s_{z2}. L'égalité (121.6) peut s'écrire à l'aide de (121.5) sous la forme [1])

$$\hat{P}'_{12}\,\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\cdot \hat{P}''_{12}\,S(s_{z1}, s_{z2}) = -\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\cdot S(s_{z1}, s_{z2}). \qquad (121.7)$$

On doit envisager alors deux possibilités, premièrement

$$\hat{P}'_{12}\,\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = +\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \qquad (121.8)$$

ce qui implique

$$\hat{P}''_{12}\,S(s_{z1}, s_{z2}) = -S(s_{z1}, s_{z2}), \qquad (121.9)$$

et deuxièmement

$$\hat{P}'_{12}\,\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \qquad (121.8')$$

ce qui implique

$$\hat{P}''_{12}\,S(s_{z1}, s_{z2}) = +S(s_{z1}, s_{z2}). \qquad (121.9')$$

La première de ces possibilités signifie que la fonction des coordonnées est symétrique, la fonction de spin étant antisymétrique; dans le deuxième cas c'est la fonction des coordonnées qui est antisymétrique et la fonction de spin qui est symétrique. De ce fait nous obtenons deux classes de fonctions d'onde décrivant les états de l'atome He, ce sont

$$\Psi_I = \Phi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\,S_a(s_{z1}, s_{z2}), \qquad (121.10)$$

$$\Psi_{II} = \Phi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\,S_s(s_{z1}, s_{z2}), \qquad (121.10')$$

où les indices s et a désignent respectivement les fonctions symétriques et antisymétriques.

Examinons de plus près les fonctions de spin S_a et S_s. Puisque nous négligeons l'interaction des spins, chacune de ces fonctions pourrait être présentée sous forme de produits des fonctions de spin que nous avons étudiées au § 60 ((60.6) et (60.6')) et qui caractérisent chacun des électrons pris séparément, soit sous la forme

$$S(s_{z1}, s_{z2}) = S_{\alpha_1}(s_{z1})\,S_{\alpha_2}(s_{z2}), \qquad (121.11)$$

les indices α_1 et α_2 marquent les orientations des spins, l'une parallèle et l'autre antiparallèle à l'axe OZ. Mais la fonction (121.11) n'est ni une fonction symétrique, ni une fonction antisymétrique des spins électroniques. Il est cependant facile de bâtir avec les fonctions (121.11) des fonctions antisymétriques S_a ou des fonctions symétriques S_s.

Considérons d'abord le cas de spins électroniques antiparallèles. La fonction d'onde (121.11) sera alors

$$S'(s_{z1}, s_{z2}) = S_{+1/2}(s_{z1})\,S_{-1/2}(s_{z2}). \qquad (121.12)$$

---

[1]) L'égalité (121.6) se trouve vérifiée même si on tient compte de l'interaction de spin. Par contre ce qui suit se fonde sur l'approximation (121.5).

Il est également possible que le spin du premier électron soit antiparallèle à l'axe OZ et que le spin de l'autre lui soit parallèle:

$$S''(s_{z1}, s_{z2}) = S_{-1/2}(s_{z1})\, S_{+1/2}(s_{z2}). \qquad (121.12')$$

Ces deux états correspondent à un spin résultant nul dirigé suivant OZ et possèdent la même énergie E. De ce fait à cette même valeur de l'énergie peut appartenir n'importe quelle superposition de ces deux états. Parmi les différentes superpositions, il n'en existe qu'une seule qui soit décrite par une fonction antisymétrique S_a; cette superposition est de la forme [1])

$$S_a(s_{z1}, s_{z2}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\,[S_{+1/2}(s_{z1})\, S_{-1/2}(s_{z2}) - S_{-1/2}(s_{z1})\, S_{+1/2}(s_{z2})]. \qquad (121.13)$$

Nous avons déterminé ainsi la forme de la fonction de spin antisymétrique. Dans le cas où les spins électroniques sont parallèles, les états antisymétriques sont naturellement irréalisables; on peut avoir alors les états suivants des spins électroniques

$$S'_s(s_{z1}, s_{z2}) = S_{+1/2}(s_{z1})\, S_{+1/2}(s_{z2}), \qquad (121.14)$$

$$S''_s(s_{z1}, s_{z2}) = S_{-1/2}(s_{z1})\, S_{-1/2}(s_{z2}). \qquad (121.14')$$

Ces états sont symétriques par rapport aux spins. On peut former à partir de (121.12) et (121.12') encore une autre fonction symétrique par rapport aux spins des électrons, c'est la fonction

$$S'''_s(s_{z1}, s_{z2}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\,[S_{+1/2}(s_{z1})\, S_{-1/2}(s_{z2}) + S_{-1/2}(s_{z1})\, S_{+1/2}(s_{z2})]. \qquad (121.14'')$$

Nous avons donc au total trois fonctions S'_s, S''_s et S'''_s symétriques par rapport au spin. Les deux premières se rapportent au spin 1, mais dans l'état S'_s le spin est parallèle à l'axe OZ et dans l'état S''_s il lui est antiparallèle. Il est moins évident que l'état S'''_s concerne, lui aussi, un spin égal à 1, mais orienté perpendiculairement à OZ. Le moyen le plus simple de s'en rendre compte est le suivant. Prenons en qualité de variables de spin les projections du spin sur l'axe OZ. S'il s'agit d'états pour lesquels le spin est perpendiculaire à l'axe OZ, ces variables s_{z1} et s_{z2} doivent avoir des valeurs indéterminées $\pm\frac{\hbar}{2}$; il s'ensuit que tout état pour lequel le spin

[1]) Le facteur $1/\sqrt{2}$ apparaît comme une conséquence de la normation de S_a à l'unité. Effectivement les fonctions $S_{\pm 1/2}(s_z)$ sont normées à l'unité (conformément à (60.7)). Si nous formons le produit

$$S_a^*(s_{z1}, s_{z2})\, S_a(s_{z1}, s_{z2})$$

et prenons la somme suivant les deux spins $s_{z1} = \pm\frac{\hbar}{2}$ et $s_{z2} = \pm\frac{\hbar}{2}$, cette somme sera égale à 1, comme on peut le montrer à l'aide de (60.7) (voir aussi § 106).

est perpendiculaire à OZ doit s'exprimer en fonction des variables s_{z1} et s_{z2} sous une forme telle qu'y figurent toutes les valeurs possibles de s_{z1} et s_{z2}. En outre comme nous cherchons des états qui seraient symétriques par rapport aux spins, il s'avère que (121.14″) est la seule forme possible de la fonction d'onde de cet état-là [1]). La fig. 88 est un schéma illustrant les orientations des spins pour les états que nous avons trouvés.

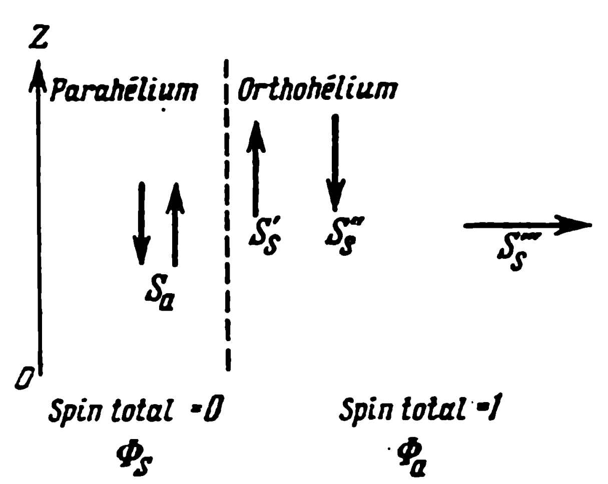


Fig. 88. Schéma d'addition des spins de deux électrons.

Sur ce schéma on n'utilise pas les symboles qui ont été adoptés dans le texte pour désigner les fonctions d'onde des états concernés

Ainsi les états Φ_s qui sont symétriques par rapport aux coordonnées des centres de masses des électrons, sont des états pour lesquels le spin électronique est nul. Les états Φ_a qui sont antisymétriques par rapport aux coordonnées des centres de masses des électrons correspondent à une orientation parallèle des spins (le spin résultant est égal à 1). On trouve trois états correspondant aux trois orientations possibles du spin résultant. De ce fait les niveaux quantiques de l'atome d'hélium forment deux classes: *les niveaux à spins antiparallèles et les niveaux à spins parallèles.*

Si nous tenons compte de ce que l'énergie des niveaux, bien que fort peu, mais néanmoins dépend de l'orientation relative du spin résultant et du mouvement orbital, nous devons en conclure que les niveaux à spins antiparallèles sont les niveaux s i m p l e s (s i n g l e t) et que les niveaux à spins parallèles *se scindent en trois niveaux voisins* correspondant aux trois orientations possibles du spin résultant par rapport au champ magné-

---

[1]) L'affirmation de ce que les états S_s', S_s'', S_s''' appartiennent tous les trois à un spin unité (addition des spins électroniques) peut être vérifiée par un calcul direct. Si nous désignons par $\hat{s}_1$ et $\hat{s}_2$ les opérateurs des spins des deux électrons, définis par les matrices (59.12), l'opérateur du spin total est défini par la matrice

$$\hat{s}^2 = \hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2 + 2\,\hat{s}_1\,\hat{s}_2.$$

La fonction propre S de l'opérateur $\hat{s}^2$ doit satisfaire à l'équation

$$\hat{s}^2 \cdot S = \hbar^2 l_s\,(l_s + 1) \cdot S,$$

où l_s est le nombre déterminant le spin total. Il s'ensuit de cette équation que l_s ne peut prendre que deux valeurs: $l_s = 0$ (spins antiparallèles) ou $l_s = 1$ (spins parallèles). Par substitution dans cette équation de S_s', S_s'' et S_s''' on s'assure que ces fonctions appartiennent bien à la valeur $l_s = 1$.

Nous laissons au lecteur le soin d'effectuer les calculs simples qui démontrent ce résultat.

tique créé par le mouvement orbital. Par conséquent ce sont des niveaux **triples** (ou **triplet**)[1]).

La propriété la plus remarquable de ces deux classes d'états de l'atome d'hélium est qu'aucune (ou presqu'aucune) transition quantique n'est possible entre ces deux classes d'états. Effectivement les interactions des spins sont très faibles et si on les néglige, le hamiltonien des électrons de l'atome d'hélium sera symétrique par rapport aux coordonnées des électrons, même en présence de champs extérieurs, d'un champ lumineux par exemple, puisque quel que soit ce champ, il exerce la même action sur les deux électrons. On peut donc écrire

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \hat{H}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1). \tag{121.15}$$

La variation que subit pendant le temps dt la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_{z1}, s_{z2}, t)$ est donnée par l'équation de Schrödinger que nous écrirons sous une forme similaire à celle que nous avons utilisée au § 115:

$$d_t\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_{z1}, s_{z2}, t) = \frac{1}{i\hbar}\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_{z1}, s_{z2}, t)\,dt. \tag{121.16}$$

Si à un instant donné la fonction Ψ est une fonction symétrique des coordonnées $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$ des électrons, l'incrément $d_t\Psi$ de cette fonction doit être, conformément à (121.16) et (121.15), lui aussi, symétrique. De même si la fonction $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_{z1}, s_{z2}, t)$ est antisymétrique, son incrément sera, lui aussi, antisymétrique. Par conséquent un état qui est symétrique par rapport aux coordonnées doit rester symétrique, quels que soient les changements qui se produisent. Il en est de même pour les états antisymétriques. Il en résulte qu'il ne peut y avoir de transitions de l'état Ψ_{I} (121.10) à l'état Ψ_{II} (121.10′) et de transitions inverses.

Notons qu'il existe une différence entre le théorème que nous venons de démontrer et le théorème général établi au § 115. Les fonctions Ψ_{I} et Ψ_{II} sont des fonctions antisymétriques de particules, aussi d'après le théorème général du § 115, il pourrait y avoir des transitions entre les états Ψ_{I} et Ψ_{II}. Ici nous cherchons à démontrer l'impossibilité de transitions entre Ψ_{I} et Ψ_{II}, à condition de ne pas tenir compte de l'interaction avec le spin. Mais comme ces interactions existent, les transitions entre Ψ_{I} et Ψ_{II} sont bien possibles, mais cependant très peu probables du fait de la faiblesse de leurs interactions avec le spin.

A titre d'illustration donnons quelques estimations relatives à l'effet provoqué par une onde lumineuse incidente. L'énergie d'interaction de l'onde lumineuse avec la charge de l'électron est de l'ordre de grandeur de

$$W' = e\mathcal{E}a,$$

où a est la dimension de l'atome, e la charge de l'électron et $\mathcal{E}$ le champ électrique de l'onde lumineuse (ea est le moment électrique de l'atome).

---

[1]) Le calcul de la valeur de l'éclatement des niveaux est donné dans le livre de H. Bethe et E. Salpeter, *Quantum Mechanics of one and two-electron atoms*, Berlin, Springer Verlag, 1957.

Quant à l'interaction de l'onde lumineuse avec le moment magnétique de l'électron, elle est de l'ordre de grandeur du produit du moment magnétique de l'électron $\frac{eh}{2\mu c}$ par le champ magnétique $\mathcal{H}$ de l'onde lumineuse:

$$W''' = \frac{eh}{2\mu c}\mathcal{H}.$$

Comme les intensités $\mathcal{E}$ et $\mathcal{H}$ d'une onde lumineuse sont égales entre elles, on a

$$\frac{W'''}{W'} \approx \frac{h}{2\mu c a}.$$

h/a est de l'ordre de grandeur de l'impulsion de l'électron de l'atome, tandis que $h/\mu a$ est sa vitesse v. On écrira donc

$$\frac{W''}{W'} \approx \frac{v}{c}.$$

La valeur de ce rapport est plus petite que 1/100. Aussi est-il très peu probable qu'une lumière incidente soit suffisante pour provoquer une transition s'accompagnant d'une variation d'orientation du spin électronique [1]). Autrement dit on doit observer surtout des transitions ne s'accompagnant pas d'une variation de spin, donc des transitions entre des états de même symétrie par rapport aux coordonnées des électrons. C'est ce qu'affirme le théorème que nous venons de démontrer.

On en conclut que si l'hélium se trouve dans un état à spins parallèles (antisymétrique par rapport aux coordonnées) il est très peu probable qu'il passe à un état à spins antiparallèles (symétrique par rapport aux coordonnées) et inversement. Tout se passe comme s'il existait deux sortes

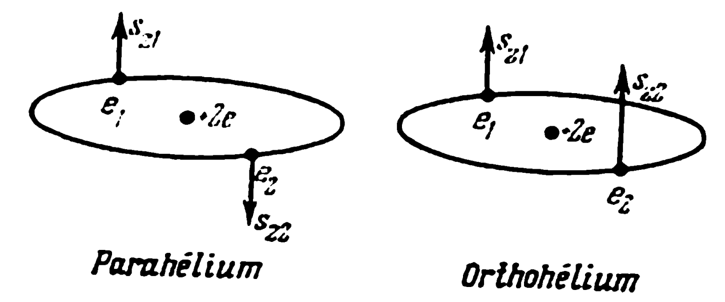


Fig. 89. Orientations des spins dans les para- et l'orthohélium.

d'hélium à spins parallèles et à spins antiparallèles. La première sorte d'hélium est l'*orthohélium* et la seconde le *parahélium* (voir schéma fig. 89). Pour transformer une sorte d'hélium en l'autre sorte, il faut modifier l'orientation du spin de l'un des électrons. Du fait de la petitesse du moment

[1]) On doit encore tenir compte de ce que la probabilité d'une transition est proportionnelle au carré de l'énergie de perturbation, le rapport des probabilités devient alors égal à 10^{-4}.

magnétique du spin il est très difficile de modifier son orientation. Il est facile de voir que l'état énergétique le plus bas correspond au parahélium. Nous avons déjà maintes fois fait remarquer que l'état de plus faible énergie se caractérise par une fonction d'onde sans nœuds. Or la fonction antisymétrique $\Phi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ présente un nœud (existence d'une surface nodale pour $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$). En effet

$$\Phi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\Phi_a(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1);$$

pour $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}$ on a

$$\Phi_a(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = -\Phi_a(\mathbf{r}, \mathbf{r}),$$

autrement dit $\Phi_a(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = 0$. Par conséquent l'état de plus faible énergie doit correspondre à la fonction symétrique $\Phi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Or c'est l'état à spins antiparallèles, donc l'état du parahélium. La conséquence en est que l'*état normal de l'hélium est celui du parahélium.*

On peut alors se demander comment faire pour obtenir l'orthohélium. Une irradiation par la lumière ne fait pratiquement apparaître qu'un état excité avec des spins antiparallèles, donc toujours du parahélium. Ce procédé ne vaut donc rien. Il en va tout autrement si on bombarde les atomes d'hélium par des électrons. Dans ce cas nous aurons affaire à trois particules identiques: deux électrons appartenant à l'atome d'hélium et un électron incident. Aussi notre étude des états basée sur la considération de deux particules seulement n'est plus valable. Physiquement il s'agit bien de ce que l'électron incident peut se substituer à un électron de l'atome, et celui-là en sera éjecté. Comme on trouve dans le faisceau incident des électrons de toutes orientations de spin, l'échange d'électrons peut conduire à ce que l'atome se trouve pourvu de deux électrons à spins parallèles — le parahélium est alors transformé en orthohélium.

Le fait d'avoir démontré l'existence de deux sortes d'hélium (il serait plus exact de dire l'existence de deux classes d'états des atomes d'hélium) a permis de donner une interprétation exhaustive de toutes les données spectroscopiques dont on dispose sur le spectre de l'hélium et de son comportement dans les conditions les plus diverses. La fig. 90 représente un schéma des niveaux quantiques d'un atome d'hélium. Dans le parahélium le spin résultant est nul et il n'y a pas de structure en multiplet: les raies sont des singlets. Les termes correspondants sont désignés par des lettres auxquelles on adjoint en haut et à gauche l'indice 1 (par exemple ^1S, ^1P). Par contre les termes de l'orthohélium se scindent en trois termes à faibles distance les uns des autres. Conformément à cet éclatement des niveaux les raies spectrales de l'orthohélium sont des triplets (trois raies rapprochées). Les termes de l'orthohélium sont indexés en plaçant l'indice 3 en haut et à gauche de la lettre désignant le terme (par exemple ^3S, ^3P). Sur le schéma de la fig. 90 l'état 2^3S de l'orthohélium est représenté comme un état *métastable.* C'est en effet l'état le plus bas de l'orthohélium. La transition à un état de plus petite énergie est une transition à l'état 1^1S du parahélium qui exige le renversement d'un spin. Cette transi-

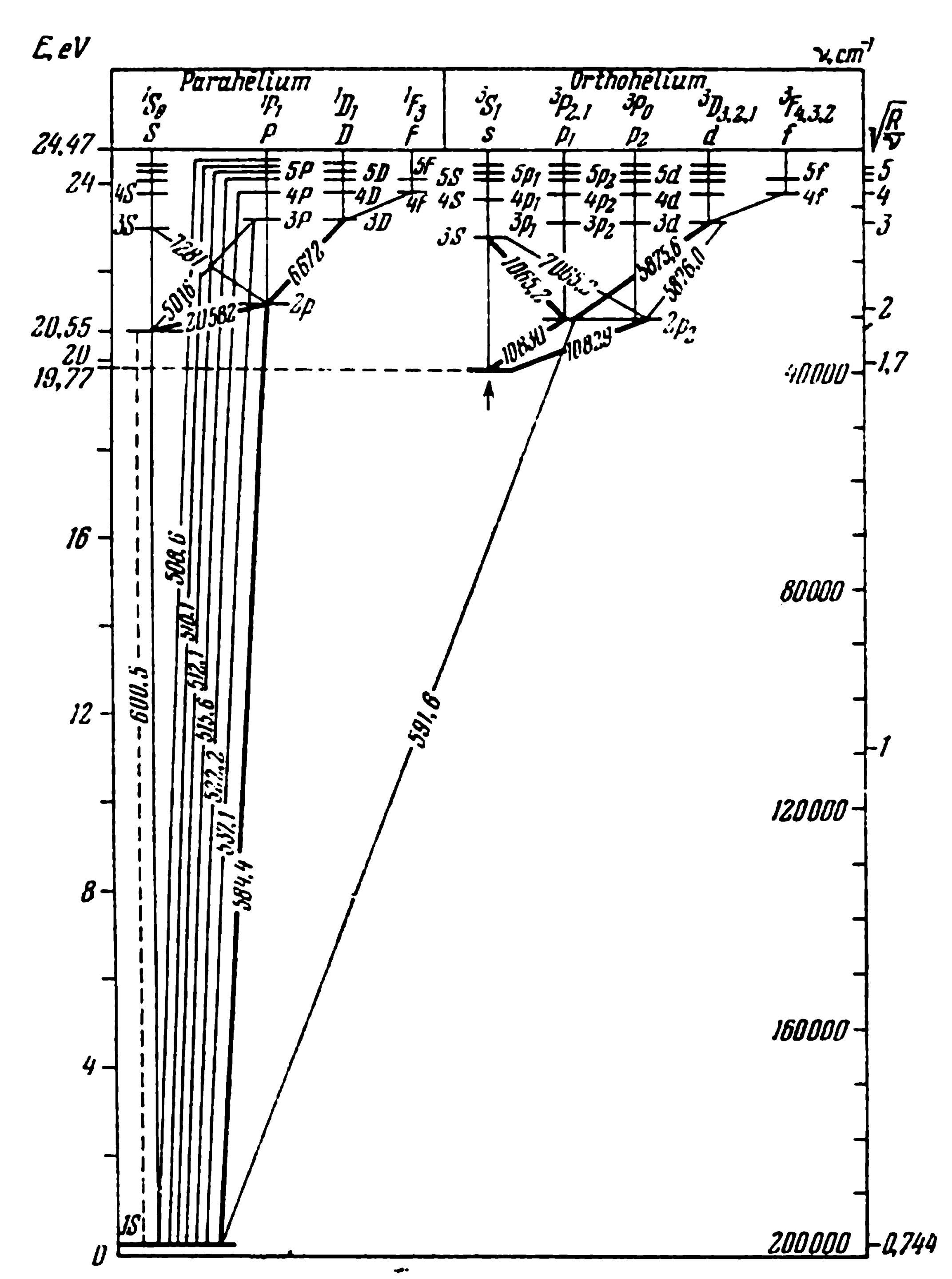


Fig. 90. Diagramme des termes spectraux de l'hélium.

tion est peu probable, de sorte qu'un atome d'hélium qui se trouve dans l'état indiqué y reste pendant longtemps bien qu'il possède un excédent d'énergie égal à 19,77 eV.

Nous terminerons ici notre étude qualitative des états quantiques de l'atome d'hélium et nous passerons à l'étude de la théorie quantitative approchée.

§ 122. Théorie quantitative approchée de l'atome d'hélium

Pour procéder au calcul des niveaux de l'atome d'hélium nous utiliserons une méthode qui, bien que n'étant pas la meilleure du point de vue de la précision des résultats, présente l'avantage de la simplicité et de l'évidence. L'équation de Schrödinger que nous utiliserons pour déterminer les niveaux quantiques de l'atome d'hélium ainsi que les fonctions d'onde des états stationnaires, est de la forme

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_{z1}, s_{z2})\,\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_{z1}, s_{z2}) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_{z1}, s_{z2}). \quad (122.1)$$

Puisque nous pouvons négliger les interactions des spins nous pouvons simplifier cette équation en y éliminant d'après (121.5) $S(s_{z1}, s_{z2})$, ce qui nous donne

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\,\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2); \quad (122.2)$$

l'opérateur de l'énergie totale est défini par (121.4) et peut s'écrire sous la forme

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \hat{H}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \hat{W}(\mathbf{r}_{12}) \quad (122.3)$$

avec

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} = \hat{H}_0(\mathbf{r}_1) + \hat{H}_0(\mathbf{r}_2), \quad (122.4)$$

$$\hat{W}(\mathbf{r}_{12}) = \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (122.5)$$

L'opérateur $H_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ est l'opérateur de l'énergie totale des deux électrons soumis à l'action du champ du noyau atomique, mais sans qu'il y ait entre eux d'interaction mutuelle. $\hat{W}(\mathbf{r}_{12})$ est l'énergie d'interaction mutuelle des électrons. Le caractère approximatif de notre procédé de calcul tient à ce que nous considérerons cette énergie d'interaction comme une petite correction, et en qualité de toute première approximation nous étudierons le mouvement dans le champ du noyau de deux électrons n'exerçant aucune action l'un sur l'autre [1]).

On connaît déjà les fonctions d'onde et les niveaux quantiques de ce mouvement, puisque c'est un mouvement dans un champ de forces coulombiennes. Désignons par $\psi_n(\mathbf{r}_1)$ l'état dans lequel se trouve le premier électron d'énergie E_n et par $\psi_m(\mathbf{r}_2)$ l'état du second électron d'énergie E_m. En toute première approximation nous pouvons adopter une fonction d'onde correspondant à l'énergie $E_n + E_m$, qui est de la forme

$$\psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_n(\mathbf{r}_1)\,\psi_m(\mathbf{r}_2). \quad (122.6)$$

[1]) Finalement on arrive à la conclusion que l'énergie d'interaction n'est pas très petite (ce qui fait que l'approximation n'est pas très bonne), bien que trois fois plus petite que la différence des énergies des niveaux les plus bas.

Nous avons en effet

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\,\psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \hat{H}_0(\mathbf{r}_1)\,\psi_n(\mathbf{r}_1)\,\psi_m(\mathbf{r}_2) + \hat{H}_0(\mathbf{r}_2)\,\psi_n(\mathbf{r}_1)\,\psi_m(\mathbf{r}_2) =$$
$$= E_n\psi_n(\mathbf{r}_1)\,\psi_m(\mathbf{r}_2) + E_m\,\psi_n(\mathbf{r}_1)\,\psi_m(\mathbf{r}_2),$$

ce qui donne

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\,\psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (E_n + E_m)\,\psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \tag{122.7}$$

Cependant à l'énergie $E_n + E_m$ peut correspondre un autre état encore, celui où le premier électron possède une énergie E_m et le second une énergie E_n. La fonction d'onde de cet état-là s'écrit

$$\psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_m(\mathbf{r}_1)\,\psi_n(\mathbf{r}_2). \tag{122.6'}$$

En procédant de la même façon que nous l'avons fait ci-dessus pour trouver (122.7), nous trouverons pour ce dernier état

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\,\psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (E_n + E_m)\,\psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \tag{122.7'}$$

Nous voyons ainsi qu'au niveau $E_n + E_m$ d'un système non perturbé correspondent deux états ψ_1 et ψ_2 qui diffèrent l'un de l'autre par l'échange des états des deux électrons (1) et (2). Nous nous trouvons en présence d'une dégénérescence que l'on désigne par le terme de dégénérescence *par échange*. D'après la théorie générale de perturbation (§ 69) la fonction d'onde correcte d'approximation zéro doit provenir d'une superposition des états dégénérés [1]):

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c_1\psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + c_2\psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \tag{122.8}$$

Les amplitudes c_1 et c_2 ainsi que les niveaux quantiques E du système perturbé se laissent déterminer à l'aide des équations fondamentales de la théorie de perturbation. Comme nous voulons nous limiter à la seule double dégénérescence d'échange (fonctions ψ_1 et ψ_2) nous appliquons la théorie que nous avons développée au § 69 pour le cas d'une dégénérescence double. Les amplitudes c_1 et c_2 se déterminent alors par les équations (69.5) qui dans le cas présent s'écrivent de la façon suivante:

$$\left.\begin{aligned} (E^0_{nm} + W_{11} - E)\,c_1 + W_{12}c_2 &= 0,\\ W_{21}c_1 + (E^0_{nm} + W_{22} - E)\,c_2 &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{122.9}$$

[1]) En toute rigueur on devrait affecter aux fonctions d'onde ψ_n trois indices (n, l, m) puisque nous savons qu'au niveau E_n correspondent en tout n^2 états différents (dégénérescence dans un champ coulombien!). En conséquence un calcul de toute première approximation des niveaux d'un atome He doit, pour être correct, partir d'une superposition d'états se distinguant l'un de l'autre non seulement par un échange d'électrons, mais encore de tous les états appartenant aux niveaux E_n et E_m et différant entre eux par leurs moments de rotation et leurs orientations. Cependant nous ferons nos calculs comme si les niveaux E_n n'étaient pas dégénérés, et ce afin de bien faire voir tous les aspects du problème découlant de ce que nous avons affaire à deux particules identiques.

où E^0_{nm} est l'énergie du mouvement non perturbé

$$E^0_{nm} = E_n + E_m \qquad (122.10)$$

(au § 69 on avait groupé les indices n et m en un seul indice k), les quantités W_{11}, W_{12}, W_{22}, W_{21} sont les éléments de matrice de l'énergie de perturbation W (cf. (69.9)). Comme dans la formule (69.6) on supposait que l'intégration devait être étendue à toutes les variables dont dépendent les fonctions d'onde, ici les formules (69.9) peuvent s'écrire sous la forme

$$W_{11} = \int \psi_1^* W \psi_1 \, dv_1 \, dv_2, \qquad (122.11)$$

$$W_{21} = \int \psi_1^* W \psi_2 \, dv_1 \, dv_2, \qquad (122.11')$$

où $dv_1 = dx_1 dy_1, dz_1$, $dv_2 = dx_2 dy_2 dz_2$ et W est l'énergie de perturbation (122.5).

Les niveaux d'énergie E du système perturbé s'obtiennent à partir de l'équation séculaire (69.7) qui s'écrit comme au § 69:

$$\begin{vmatrix} W_{11} - \varepsilon & W_{12} \\ W_{12} & W_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0, \qquad (122.12)$$

et où, avec les notations adoptées ici, la correction à apporter à l'énergie s'écrit

$$\varepsilon = E - E^0_{nm} = E - (E_n + E_m). \qquad (122.13)$$

Avant que nous commencions à résoudre cette équation, nous allons préciser certaines particularités des éléments de matrice (122.11). En substituant dans (122.11) et (122.11') aux symboles ψ_1 et ψ_2 leurs expressions (122.6) et à W son expression (122.5), nous obtenons

$$W_{11} = e^2 \int \frac{|\psi_n(\mathbf{r}_1)|^2 \, |\psi_m(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} \, dv_1 dv_2 = W_{22}. \qquad (122.14)$$

On s'assure aisément que W_{12} est égal à W_{21}. En effet

$$W_{12} = e^2 \int \frac{\psi_n^*(\mathbf{r}_1) \, \psi_m(\mathbf{r}_1) \, \psi_n(\mathbf{r}_2) \, \psi_m^*(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} \, dv_1 \, dv_2 \qquad (122.15)$$

et d'autre part

$$W_{21} = \int \psi_2^* W \psi_1 \, dv_1 \, dv_2 = e^2 \int \frac{\psi_m^*(\mathbf{r}_1) \, \psi_n(\mathbf{r}_1) \, \psi_n^*(\mathbf{r}_2) \, \psi_m(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} \, dv_1 \, dv_2. \qquad (122.16)$$

Comme les variables d'intégration parcourent la même suite de valeurs, nous pouvons remplacer x_1, y_1, z_1 par x_2, y_2, z_2 et x_2, y_2, z_2 par x_1, y_1, z_1 (ce qui revient tout simplement à utiliser une notation nouvelle) et comme d'autre part $r_{12} = r_{21}$, à la suite de ces substitutions W_{12} se confond avec W_{21}. Nous pouvons donc écrire

$$W_{12} = W_{21} = W_{12}^* = W_{21}^*, \qquad (122.17)$$

ce qui signifie que les quantités W_{12} sont réelles. Nous poserons

$$W_{11} = W_{22} = K, \quad W_{12} = W_{21} = A, \tag{122.18}$$

K et A sont des quantités réelles. Avec toutes ces notations l'équation séculaire (122.12) prend la forme suivante

$$\begin{vmatrix} K-\varepsilon & A \\ A & K-\varepsilon \end{vmatrix} = 0, \tag{122.19}$$

d'où l'on tire

$$(K-\varepsilon)^2 = A^2, \quad \varepsilon = K \pm A. \tag{122.20}$$

Avec les nouvelles notations les équations (122.9) s'écrivent comme suit

$$(K-\varepsilon)\, c_1 + Ac_2 = 0, \quad (K-\varepsilon)\, c_2 + Ac_1 = 0. \tag{122.9'}$$

En y substituant la première racine (ε) de (122.20) nous trouvons $c_1 = c_2$. En substituant la deuxième racine nous trouvons $c_1' = -c_2$. La solution de (122.8) sera donc

$$\Phi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2), \quad E_s = E_n + E_m + K + A, \tag{122.21}$$

$$\Phi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2), \quad E_a = E_n + E_m + K - A \tag{122.22}$$

$\left(\text{le facteur } \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ sert à la normation}\right)$.

Nous voyons ainsi que du fait d'une dégénérescence d'échange apparaissent deux sortes d'états: des états symétriques Φ_s et des états antisymétriques Φ_a (notons que d'après (122.6) et (122.6') la permutation des électrons change ψ_1 en ψ_2). L'existence de deux sortes d'états est parfaitement conforme à la théorie générale du § 115. Nous savons que la première sorte d'états correspond aux états du parahélium et la seconde à ceux de l'orthohélium. Les formules (122.21) et (122.22) sont donc des expressions approchées des fonctions du para- et de l'orthohélium.

Lorsque nous avons exposé la théorie qualitative de l'atome d'hélium nous avons indiqué que l'état normal est celui qui est décrit par la fonction symétrique (parahélium). Ce même résultat se retrouve dans les solutions (122.21) et (122.22). Effectivement au niveau inférieur E_1 ne correspond qu'une seule fonction $\psi_{100}(\mathbf{r}_1)$. Aussi pour réaliser l'état inférieur de l'atome He il n'existe qu'une seule possibilité, placer le second électron dans le même état que le premier (il s'ensuit alors du principe de Pauli que ce second électron doit avoir un spin orienté en sens inverse par rapport à l'autre). Par conséquent dans l'état inférieur on a $\psi_1 = \psi_2$ et $\Phi_a = 0$. Il n'y a donc qu'une seule solution pour l'état inférieur:

$$\Phi_s = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{100}(\mathbf{r}_1)\, \psi_{100}(\mathbf{r}_2), \tag{122.23}$$

$$E = 2\, E_1 + K + A. \tag{122.23'}$$

D'après (122.21) et (122.22) la différence d'énergie des états para et ortho vaut $2A$. Il en résulte que le système des niveaux de l'hélium se scinde en deux systèmes énergétiquement différents, l'un correspondant au parahélium, l'autre à l'orthohélium. A chacun des niveaux de l'atome He $E_n + E_m$ que l'on détermine par un calcul négligeant les interactions mutuelles des électrons, correspondent, lorsqu'on tient compte de ces interactions, deux niveaux, l'un $E_n + E_m + K + A$ correspondant au parahélium et l'autre E_n+E_m+K-A correspondant à l'orthohélium. Aussi, par exemple, si l'un des électrons occupe le niveau inférieur E_1, le second le niveau E_2 disposé au-dessus du premier (énergie E_1+E_2), la prise en compte de l'échange d'électrons et de leurs interactions mutuelles fait apparaître deux niveaux: E_1+E_2+K+A et E_1+E_2+K-A. Le diagramme de la fig. 91 montre aussi bien cet éclatement que le niveau $2E_1+K+A$. Ce diagramme laisse apparaître un éclatement plus simple que celui que nous voyons sur le schéma spectroscopique de la fig. 90. La raison en est que pour simplifier les calculs nous avons ignoré le fait que les niveaux E_2, par exemple, figurant dans le problème non perturbé sont dégénérés (à l'exclusion du premier). Un calcul plus poussé aurait montré que l'éclatement des niveaux résulte non seulement de la dégénérescence d'échange, mais aussi de ce que la dégénérescence « l » est levée. Ce dernier fait résulte de ce que la dégénérescence « l » n'existe que dans le champ coulombien du noyau, et que la présence d'un second électron doit irrémédiablement lever cette dégénérescence. En tenant compte de cette levée de dégénérescence « l », on obtient une carte plus précise et plus riche en éclatements des niveaux, qui coïncide avec celle de la fig. 90.

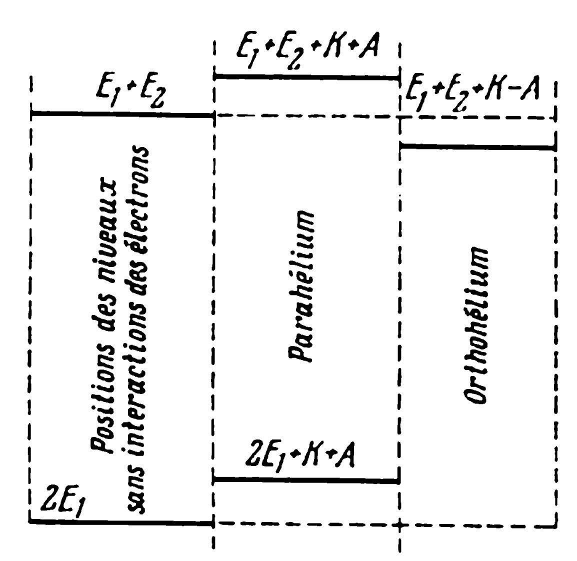


Fig. 91. Schéma de l'éclatement des niveaux de l'hélium par l'effet d'échange.

Le lecteur qui serait intéressé par les aspects mathématiques du problème les trouvera dans des ouvrages spécialisés [1]); quant à nous, nous nous contenterons de commenter l'état de la question du calcul théorique des niveaux de He. Les calculs effectués selon la méthode que nous venons d'exposer, mènent à des résultats qui sont loin d'un accord parfait avec l'expérience. Ainsi la correction calculée diffère de 10-20% de celle qui résulte d'expériences directes. Il existe actuellement des méthodes de calcul beaucoup plus perfectionnées. Hylleraas a obtenu (à la huitième

---

[1]) Voir H. Bethe et E. Salpeter, *Quantum Mechanics of one and two-electron atoms*, Berlin, Springer Verlag, 1957; H. Bethe, *Intermediate Quantum Mechanics*, N.Y., 1964.

approximation) une valeur du niveau fondamental (potentiel d'ionisation) de l'hélium égale à $I = 198\,308$ cm^{-1}, la valeur expérimentale de I étant $198\,298 \pm 6$ cm^{-1} (la valeur de l'énergie est donnée, comme il est admis en spectroscopie, en cm^{-1}). L'accord entre théorie et expérience peut être qualifié de remarquable, surtout si l'on tient compte de ce que le calcul ne comporte aucune constante arbitraire que l'on pourrait adapter pour obtenir un accord avec les données de l'expérience.

Du fait de l'existence d'une dégénérescence « l » le calcul des états excités est beaucoup plus compliqué et sa précision est beaucoup moins bonne que celle que l'on obtient pour le terme fondamental.

§ 123. Energie d'échange

Voyons de plus près la signification du terme correctif $\varepsilon = K + A$, déterminé par l'interaction mutuelle coulombienne des électrons. Nous commencerons par introduire au lieu des fonctions d'onde ψ_n et ψ_m de nouvelles grandeurs

$$\rho_{nn}(\mathbf{r}_1) = -e\,|\,\psi_n(\mathbf{r}_1)\,|^2, \qquad \rho_{mm}(\mathbf{r}_2) = -e\,|\,\psi_m(\mathbf{r}_2)\,|^2, \tag{123.1}$$

$$\rho_{mn}(\mathbf{r}_1) = -e\psi_m^*(\mathbf{r}_1)\,\psi_n(\mathbf{r}_1), \qquad \rho_{mn}^*(\mathbf{r}_2) = -e\psi_m(\mathbf{r}_2)\,\psi_n^*(\mathbf{r}_2). \tag{123.2}$$

Les deux premières grandeurs ont une signification physique simple: $\rho_{nn}(\mathbf{r}_1)$ représente évidemment la densité moyenne de charge électrique créée au point $\mathbf{r}_1$ par l'électron se trouvant dans l'état $\psi_n(\mathbf{r}_1)$. De même $\rho_{mm}(\mathbf{r}_2)$ représente la densité moyenne de charge électrique créée au point $\mathbf{r}_2$ par l'électron se trouvant dans l'état $\psi_m(\mathbf{r}_2)$.

Les deux autres grandeurs $\rho_{mn}(\mathbf{r}_1)$ et $\rho_{mn}(\mathbf{r}_2)$ n'ont pas un sens physique aussi évident. Ce sont les densités des charges électriques dont l'existence est déterminée par ce que chacun des électrons peut se trouver en partie dans l'état $\psi_n(\mathbf{r}_1)$ et en partie dans l'état $\psi_m(\mathbf{r}_2)$. Nous les appellerons *densités d'échange*. Ces grandeurs peuvent être des quantités complexes, aussi le terme « densité de charge » n'est utilisé ici que tout formellement. A l'aide de ces densités et en se basant sur (122.18) et (122.14) on peut mettre K sous la forme suivante:

$$K = \int \frac{\rho_{nn}(\mathbf{r}_1)\,\rho_{mm}(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}\,dv_1\,dv_2 \tag{123.3}$$

et la quantité A s'exprime d'après (122.8) et (122.15) par

$$A = \int \frac{\rho_{mn}(\mathbf{r}_1)\,\rho_{mn}^*(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}\,dv_1\,dv_2. \tag{123.4}$$

La quantité K a une signification aussi simple qu'évidente. En effet l'intégrale figurant dans (123.3) représente tout simplement l'énergie coulombienne mutuelle de deux charges dont l'une est répartie dans l'espace avec une densité ρ_{nn} et l'autre avec une densité ρ_{mm}. On pourrait interpréter cette énergie comme l'énergie d'interaction mutuelle de deux électrons dont les charges sont étalées dans l'espace. C'est pourquoi on appelle

cette partie de l'énergie d'interaction mutuelle des électrons énergie coulombienne (au sens restreint du mot). L'autre partie (A) ne peut être interprétée de façon aussi évidente. Tout formellement nous pouvons assimiler A à l'énergie électrostatique de deux charges étalées dans l'espace avec des densités ρ_{mn} et ρ^*_{mn}. On appelle cette partie de l'énergie d'interaction des électrons énergie d'échange. On dit généralement que l'énergie d'interaction mutuelle de deux électrons se compose de deux parties, une partie coulombienne K et une autre partie dite d'échange A.

En réalité on ne doit pas perdre de vue qu'aussi bien K que A résultent d'une interaction coulombienne (si $e = 0$, $K = 0$ et $A = 0$). Toute la différence entre l'énergie coulombienne proprement dite K et l'énergie d'échange A provient du caractère approximatif de la représentation des fonctions Φ_a et Φ_s du système sous la forme $\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 \pm \psi_2)$. Cependant cette subdivision de l'énergie d'interaction en énergie coulombienne et en énergie d'échange s'est avérée très avantageuse et a acquis de ce fait droit de cité.

Selon la théorie de perturbation la correction ε que l'on doit apporter à l'énergie doit être tout simplement égale à l'énergie de perturbation moyenne dans l'état considéré. Il est facile de vérifier si cette assertion est valable dans le cas présent. L'énergie de perturbation est l'énergie coulombienne de l'interaction mutuelle des deux électrons $\frac{e^2}{r_{12}}$. Pour calculer la valeur moyenne de cette énergie dans l'état $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ on doit multiplier $\frac{e^2}{r_{12}}$ par la probabilité de présence du premier électron dans la région dv_1 et celle du second dans la région dv_2, donc multiplier par $|\Phi|^2 \, dv_1 \, dv_2$, puis intégrer pour toutes les positions possibles des électrons; ceci revient à calculer l'intégrale

$$\overline{\frac{e^2}{r_{12}}} = \int \frac{e^2}{r_{12}} |\Phi|^2 \, dv_1 \, dv_2. \tag{123.5}$$

En substituant à Φ les expressions (122.21) et (122.22) de Φ_a ou Φ_s on obtient

$$\overline{\frac{e^2}{r_{12}}} = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{r_{12}} (|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 \pm \psi_1 \psi_2^* \pm \psi_1^* \psi_2) \, dv_1 \, dv_2, \tag{123.6}$$

et d'après (122.6) et (122.6′) on trouve que

$$\overline{\frac{e^2}{r_{12}}} = K \pm A. \tag{123.6′}$$

Autrement dit le terme correctif ε est tout simplement la *valeur moyenne de l'énergie coulombienne d'interaction mutuelle des électrons se trouvant dans l'état Φ_a ou Φ_s.*

Ce calcul nous permet d'approfondir la question de l'origine de l'énergie d'échange. La quantité $|\psi_1|^2 \, dv_1 \, dv_2$ est la probabilité de présence du premier électron dans la région dv_1 à l'état n, et du second électron dans

la région dv_2 à l'état m. De même la quantité $|\psi_2|^2\,dv_1\,dv_2$ représente la probabilité de trouver le premier électron dans la région dv_1 à l'état m et le second électron dans la région dv_2 à l'état n. Si les états ψ_1 et ψ_2 étaient indépendants l'un de l'autre nous serions arrivés au résultat que la probabilité de présence du premier électron dans la région dv_1 et celle du second dans la région dv_2 serait égale à

$$dP_{12} = \frac{1}{2}(|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2)\,dv_1\,dv_2, \tag{123.7}$$

quels que soient les états de ces électrons (en supposant ψ_1 et ψ_2 également probables). En fait les états ψ_1 et ψ_2 ne sont pas indépendants et l'état effectivement existant est

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 \pm \psi_2). \tag{123.8}$$

Les phases des fonctions d'onde sont alors dans un rapport défini, de sorte que nous voyons apparaître dans la formule de la probabilité de présence des particules dans les régions dv_1 et dv_2 le terme interférentiel

$$dP'_{12} = |\Phi|^2\,dv_1\,dv_2 = dP_{12} \pm (\psi_1\psi_2^* + \psi_1^*\psi_2)\,dv_1\,dv_2. \tag{123.9}$$

C'est précisément ce terme qui détermine l'existence de l'énergie d'échange.

On constate aisément que l'énergie d'échange n'est nullement liée au caractère coulombien de l'interaction mutuelle des électrons. En admettant toute autre interaction mutuelle $W(r_{12})$ de nos particules, nous serions de toute façon arrivés à une expression de l'énergie moyenne $\overline{W(r_{12})}$ comportant deux parties: une énergie W dont la valeur correspondrait à (123.3) où l'on aurait remplacé $\frac{e^2}{r_{12}}$ par $W(r_{12})$, et une énergie d'échange A donnée par (123.4), où $\frac{e^2}{r_{12}}$ serait remplacée par $W(r_{12})$. Ainsi toute interaction mutuelle classique $W(r_{12})$ de deux particules identiques mène à l'apparition d'une énergie d'échange.

En physique classique on ne connaît rien qui ressemble à une énergie d'échange. Sa découverte a été un des résultats fondamentaux de la théorie quantique.

Le terme « énergie d'échange » sera mieux défini si on considère des états Φ parmi lesquels les particules sont réparties de façon bien déterminée. Considérons la variation dans le temps des états Φ_a et Φ_s. Comme Φ_a et Φ_s sont des états stationnaires, on a

$$\left.\begin{aligned} \Phi_s &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2)\,e^{-\frac{i}{\hbar}(E^0+K+A)\,t}, \\ \Phi_a &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2)\,e^{-\frac{i}{\hbar}(E^0+K-A)\,t}. \end{aligned}\right\} \tag{123.10}$$

Posons

$$\omega_0 = \frac{E^0 + K}{\hbar}, \quad \delta = \frac{A}{\hbar} \tag{123.11}$$

et considérons au lieu de Φ_a et Φ_s un état qui résulte de leur superposition (qui sera lui aussi un état stationnaire):

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_s + \Phi_a) =$$

$$= \frac{1}{2} e^{-i\omega_0 t} [\psi_1 (e^{-i\delta t} + e^{i\delta t}) + \psi_2 (e^{-i\delta t} - e^{i\delta t})], \tag{123.12}$$

où

$$\Phi = c_1 (t)\, \psi_1 + c_2 (t)\, \psi_2, \tag{123.13}$$

avec

$$c_1 (t) = e^{-i\omega_0 t} \cos \delta t, \quad c_2 (t) = ie^{-i\omega_0 t} \sin \delta t. \tag{123.14}$$

Conformément à la signification statistique des amplitudes c_1 et c_2 la quantité $| c_1 |^2$ représente la probabilité d'existence du système dans l'état ψ_1 (le premier électron se trouvant à l'état n et le second à l'état m); de même $| c_2 |^2$ représente la probabilité d'existence du système dans l'état ψ_2 (le premier électron se trouvant à l'état m et le second à l'état n). Nous avons

$$| c_1 (t) |^2 = \cos^2 \delta t, \; | c_2 (t) |^2 = \sin^2 \delta t; \tag{123.15}$$

il s'ensuit de là que l'état Φ (123.12) est tel que pour $t = 0$ le premier électron se trouve dans l'état ψ_n et le second dans l'état ψ_m. Au bout d'un temps $\tau = \frac{\pi}{2\delta}$ nous avons $| c_1 |^2 = 0$, $| c_2 |^2 = 1$, ce qui signifie que le premier électron passe à l'état ψ_m, et le second à l'état ψ_n, et qu'il se produit donc un échange d'états. D'après (123.11) nous voyons que le temps d'échange peut être exprimé par une énergie d'échange. Nous trouvons notamment

$$\tau = \frac{\pi \hbar}{2A}. \tag{123.16}$$

Il en découle une conclusion importante: *le temps d'échange est inversement proportionnel à l'énergie d'échange.*

Il serait instructif de définir les conditions pour lesquelles l'énergie d'échange est tellement petite et le temps d'échange tellement grand qu'il devient possible de négliger complètement toute éventualité d'échange. L'énergie d'échange dépend de la densité $\rho_{mn}(\mathbf{r}) = \psi_m^* (\mathbf{r})\, \psi_n (\mathbf{r})$, et dépend donc du taux de recouvrement des fonctions d'états ψ_m et ψ_n. Dans le cas où $\psi_m = 0$ et $\psi_n \neq 0$ ou dans celui où $\psi_m \neq 0$ et $\psi_n = 0$, $\rho_{mn} = 0$ et il n'y a plus d'énergie d'échange. Ce cas extrême correspond à une idéa-

lisation des conditions réalisables, mais permet cependant d'arriver à une conclusion importante: si les états ψ_m et ψ_n sont tels que $|\psi_m|^2$ et $|\psi_n|^2$ sont concentrés en des régions différentes de l'espace, l'énergie d'échange est petite (tend vers zéro).

Supposons maintenant que les états ψ_n représentent des états de l'électron dans l'atome; supposons en outre que les énergies E_n et E_m diffèrent fortement: $E_m \gg E_n$. La fonction ψ_n sera concentrée alors dans une région très proche du noyau, tandis que ψ_m sera étalé à assez grande distance de ce noyau. Comme les deux fonctions sont normées à 1, cela signifie que ψ_m est petit là où ψ_n est notable. La densité ρ_{mn} est petite et l'énergie d'échange l'est aussi; on peut donc négliger l'échange lorsqu'il s'agit soit d'échange d'états concentrés en des régions distinctes de l'espace, soit d'échange entre des états d'énergies très différentes.

Cette dernière circonstance justifie notamment le fait que dans de nombreux cas on peut négliger l'échange de l'électron optique avec un des électrons des couches internes.

§ 124. Mécanique quantique de l'atome et système périodique des éléments de Mendéléev

La loi périodique découverte par Mendéléev est une des plus importantes lois de la nature. Cette loi constitue le fondement non seulement de la chimie, mais d'une manière plus générale de toute la physique atomique et nucléaire.

La théorie présidant à cette loi est loin d'être parachevée. Le problème de la structure des noyaux atomiques se trouve encore dans un état embryonnaire et cependant c'est justement le noyau qui détermine complètement la structure de son cortège électronique et donc les propriétés chimiques et physiques de l'atome tout entier. Cependant si on considère les caractéristiques des noyaux atomiques comme des données expérimentales, la mécanique quantique aide à comprendre la périodicité qui se manifeste dans la structure des enveloppes électroniques des atomes, en se basant sur la théorie du mouvement de tout le système électronique dans le champ électrique du noyau. Ainsi pour donner une interprétation théorique de la périodicité, on peut se contenter de faire le calcul du mouvement des électrons d'un atome en se basant sur les données concernant la masse et la charge du noyau. Ainsi posé, le problème n'en demeure pas moins extrêmement ardu en ce qui concerne l'appareil mathématique, qu'il faut mettre en œuvre pour dominer la présence dans l'atome de nombreux électrons. Rappelons qu'en mécanique classique même le mouvement simultané de trois corps n'a pas encore trouvé de solution complète et généralisée. En mécanique quantique la situation est beaucoup plus favorable et la mise en œuvre de méthodes approximatives permet d'obtenir nombre de résultats de grande importance pratique. La raison de ce que les problèmes y soient plus simples tient au caractère discret des

états électroniques dans les atomes. L'application du principe de Pauli et de la théorie de mouvement d'un électron soumis à l'action d'un champ de forces centrales permet d'arriver à des résultats suffisants, pour se faire une idée des modes de répartition des électrons dans les atomes et de donner ainsi une explication de la périodicité des propriétés chimiques des éléments.

Le rôle le plus important doit être attribué au concept de numéro atomique (Z) des éléments disposés dans le tableau périodique de Mendéléev. Ce concept avait été implicitement introduit par Mendéléev lui-même, puisqu'en différents endroits du tableau il s'était écarté du principe selon lequel les éléments étaient classés dans l'ordre croissant des poids atomiques en attribuant une importance plus grande à la périodicité des propriétés chimiques. Plus tard les recherches classiques de Rutherford et Moseley ont montré que l'on doit attribuer au numéro atomique une signification physique profonde, puisque le numéro Z d'un élément est égal à la charge électrique du noyau exprimée en unités de la charge élémentaire ($+e$). Mais en même temps le numéro atomique Z d'un atome à l'état neutre est égal au nombre d'électrons que comporte son enveloppe électronique. Donc la connaissance du numéro atomique Z d'un élément nous fournit les données qui sont essentielles pour la mécanique de l'atome: la charge du noyau et le nombre d'électrons renfermés dans un atome. Comme nous le savons maintenant les noyaux atomiques sont constitués de particules neutres — les neutrons (charge 0, masse 1,00898, la masse de l'oxygène étant prise égale à 16), et de protons (charge $+e$, masse 1,00759). D'après ce qui vient d'être dit le nombre de protons dans un noyau doit être égal à Z. Les atomes qui possèdent le même nombre de protons, mais des nombres différents de protons présentent le même numéro Z, mais des poids atomiques A différents. On dit que l'on a affaire à des *isotopes*. Puisque les propriétés chimiques dépendent du nombre d'électrons appartenant à l'atome neutre, donc de Z, les isotopes ont des propriétés chimiques identiques[1]), de sorte que le mélange d'isotopes de même Z constitue un seul et même élément chimique. Il s'avère que le poids atomique $A \approx 2Z$, ce qui indique que les nombres de protons et de neutrons contenus dans les noyaux atomiques sont approximativement égaux. C'est pourquoi la disposition des éléments suivant les poids atomiques croissants donne le même résultat (à quelques exceptions près) que leur disposition dans l'ordre de la croissance de la charge des noyaux $+eZ$.

---

[1]) Il s'agit en l'occurrence des propriétés de valence. La cinétique des réactions dépend non seulement du nombre d'électrons, mais aussi de la masse des atomes. On ne peut donc pas affirmer que du point de vue chimique les isotopes soient parfaitement identiques. Cependant les différences de comportement résultant de l'isotopie sont extrêmement faibles, exclusion faite, par exemple, des isotopes d'hydrogène dont les masses diffèrent fortement; ces masses sont respectivement égales à 1, 2, 3.

Pour se faire une idée de la répartition des électrons dans les atomes des éléments nous poserons que chaque élément se forme à partir de l'élément précédent par adjonction à son noyau d'un proton (et d'un nombre convenable de neutrons) et d'un électron à son enveloppe électronique. Dans ce qui suit nous négligerons les interactions mutuelles des électrons, mais en cas de besoin nous apporterons les corrections requises pour tenir compte de leur influence [1]).

On peut considérer le neutron comme l'élément d'ordre zéro ($Z = 0$) du système périodique et formant à lui seul la période zéro. Le premier élément figurant dans le tableau est l'hydrogène ($Z = 1$). Son noyau ne comporte qu'un seul proton [2]).

L'état normal de l'unique électron de l'atome hydrogène est caractérisé par les nombres quantiques: $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$, $m_s = \pm 1/2$. La fonction d'onde de l'état normal est $\psi_{nlmm_s}(q)$, en désignant par q les coordonnés du centre de masse de l'électron ainsi que sa coordonnée de spin.

Si nous augmentons la charge du noyau de $+e$, nous obtiendrons le noyau d'hélium. Dans l'état défini par $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$, on peut placer un deuxième électron, à condition que son spin soit orienté antiparallèlement au spin du premier électron $\left(\text{pour l'un } m_s = +\frac{1}{2}, \text{ pour l'autre } m_s = -\frac{1}{2}\right)$. En d'autres termes nous devons former à partir des fonctions $\psi_{1,0,0+1/2}(q_1)$ et $\psi_{1,0,0-1/2}(q_2)$ une fonction antisymétrique en utilisant la méthode exposée au § 117. Les deux électrons de l'atome He occupent tous les états disponibles pour $n = 1$. Ce groupe d'états ($n = 1$, $l = 0$, $m = 0$, $m_s = \pm 1/2$) forme ce que l'on appelle la *couche* K (notation rœntgénographique des termes). La couche K se trouvant remplie, la première période du système périodique ne comportant que deux éléments H et He est donc close.

Si nous augmentons encore la charge du noyau de $+e$ et en adjoignant à l'atome encore un électron, on passe au Li. La fonction d'onde approchée caractérisant ce système doit être une combinaison antisymétrique de trois fonctions

$$\psi_{n_1 l_1 m_1 m_{s_1}}(q_1)\cdot\psi_{n_2 l_2 m_2 m_{s_2}}(q_2)\cdot\psi_{n_3 l_3 m_3 m_{s_3}}(q_3),$$

correspondant à un minimum d'énergie (état normal de Li). En poursuivant la même procédure nous dirons que la fonction d'onde approchée d'un atome à plusieurs électrons de numéro atomique Z sera une combi-

---

[1]) Ce procédé d'interprétation du système périodique fondé sur des considérations de la mécanique atomique a été suggéré par N. Bohr. Cf. N. Bohr, *Œuvres choisies*, Volume 1, M., 1970, p. 318 (en russe).

[2]) On connaît en outre des isotopes de l'hydrogène que l'on trouve en quantités minimes dans les conditions naturelles; ce sont: $Z = 1$, $A = 2$ (deutérium) et $Z = 1$, $A = 3$. On arrive à produire du deutérium en quantités appréciables (« eau lourde »).

naison antisymétrique de plusieurs fonctions $\psi_{n_k l_k m_k m_{sk}}(q_k)$, qui décrivent chacune le mouvement de l'un des électrons dans le champ coulombien du noyau de charge $+eZ$. D'après (117.6') nous pouvons écrire cette fonctions sous la forme

$$\Phi(q_1, q_2, \ldots, q_Z) = \sum_P (\pm 1)\, \hat{P} \psi_{n_1 l_1 m_1 m_{s1}}(q_1) \ldots \psi_{n_Z l_Z m_Z m_{sZ}}(q_Z). \quad (124.1)$$

Cette fonction serait nulle si les nombres quantiques n, l, m, m_s étaient les mêmes pour deux électrons (principe de Pauli!). Comme nous cherchons à caractériser l'état normal de l'atome considéré, les nombres n_1, $l_1, \ldots, n_Z, l_Z$ doivent être tels que l'énergie du système électronique tout entier

$$E = \sum_{k=1}^{Z} E_{n_k l_k} \quad (124.2)$$

soit minimum.

Si nous entendons par $\psi_{n_k l_k m_k m_{sk}}$ les fonctions d'onde correspondant au mouvement dans le champ coulombien du noyau (on néglige complètement les interactions mutuelles des électrons) l'énergie des différents états E_{nl} ne dépend que de n. En fait E_{nl} dépend aussi de l, puisque chaque électron se meut non seulement dans le champ du noyau, mais aussi dans le champ créé par tous les autres électrons. Cette dépendance avec l est moins marquée, mais pour de grands n, il peut arriver que les états de n grand et l petit peuvent avoir une énergie plus petite que celle d'états de n petit et de l grand. Ce cas se réalise comme nous le verrons pour la première fois avec le potassium.

Ainsi, pour le lithium la fonction d'onde approchée est de la forme (124.1) avec $Z = 3$. Comme la couche est déjà remplie le troisième électron ira se placer dans l'état défini par $n = 2$, $l = 0$, $m = 0$, $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Le groupe d'états avec $n = 2$ est appelé c o u c h e L. C'est avec le lithium que commence l'occupation de la couche L. En tout la couche L dispose de $2n^2 = 2 \cdot 2^2 = 8$ états. Deux de ces états appartiennent au terme s $\left(l = 0, m = 0, m_s = \pm \frac{1}{2}\right)$ et les six autres au terme p ($l = 1, m = 0, \pm 1$, $m_s = \pm 1/2$).

En continuant d'augmenter la charge du noyau et en ajoutant à chaque fois un électron, nous passons successivement du Li au Be, du Be au B, puis passant par C, N, O, F on arrive au Ne. Dans l'atome Ne les huit positions de la couche sont occupées. Nous obtenons à nouveau un gaz rare qui termine la deuxième période du système périodique. On ne pourra placer de nouveaux électrons que dans des états pour lesquels $n = 3$. Ce sera la c o u c h e M. La couche M comporte $2 \cdot 3^2 = 18$ états ($l = 0$, $l = 1$, $l = 2$). Le groupe d'états avec $l = 0$ et $l = 1$ est en tout point analogue à la couche L et se remplit progressivement depuis Na jusqu'à Ar.

Nous obtenons ainsi la troisième période du système périodique. En augmentant de $+e$ la charge du noyau Ar et en ajoutant un électron nous obtenons l'atome K. Si on avait placé ce nouvel électron dans la couche M, l'état de cet électron aurait été défini par $l = 2$ (terme d). Or tant du point de vue de son comportement optique que chimique l'atome K est semblable aux atomes Li et Na qui possèdent un électron de valence de terme s. Nous devons donc placer notre électron de l'atome K dans l'état $n = 4$, $l = 0$ et commencer l'occupation d'une nouvelle couche (couche N) sans que l'occupation de la couche M ait été achevée. Cela signifie que l'état $n = 4$, $l = 0$ a une énergie E_{40} plus petite que celle de l'état $n = 3$, $l = 2$ (E_{32}); cet état de chose est fort plausible si l'on tient compte de l'interaction mutuelle des électrons. De cette façon nous obtenons pour l'atome de potassium une répartition électronique analogue à celle de Na (voir tableau 4).

L'élément qui fait suite au K est le calcium (Ca, $Z = 20$). Une fois encore les données spectroscopiques indiquent qu'il est indispensable que l'électron corresponde à un terme s (sans qu'il se place dans la couche N). Dans les éléments qui suivent on assiste à une occupation progressive de la couche M (depuis Sc ($Z = 21$) jusqu'à Zn ($Z = 30$)). Ensuite c'est la couche N qui se remplit d'électron jusqu'à ce que l'on atteigne le krypton (Kr, $Z = 36$) qui parachève une nouvelle période (Kr est un gaz rare). Nous voyons donc que les gaz rares (exception faite de He) se caractérisent par une configuration de 8 électrons dont deux se trouvent à l'état s et six à l'état p.

L'élément qui fait suite à Kr est le rubidium (Rb, $Z = 37$), qui est analogue à Na et K. Par conséquent l'électron extérieur vient se placer dans l'atome Rb non pas dans la couche N, mais commence la formation d'une nouvelle couche électronique ($n = 5$, couche O). L'électron du strontium (groupe des alcalino-terreux) se place lui aussi sur la couche O, ce qui fait que Sr est analogue à Ca. Dans les atomes des éléments qui suivent les électrons remplissent la couche O et les places vacantes de la couche N (cf. tableau 4). A partir de Cs commence la formation de la couche P ($n = 6$).

Les éléments des groupes des terres rares (de La, $Z = 57$, jusqu'à y compris Hf, $Z = 72$) présentent tous des propriétés similaires, ce qui implique qu'ils présentent une répartition électronique semblable dans les couches O et P. Ils diffèrent par le degré d'occupation de la couche N et dans certains cas par celui de la couche O (cf. tableau 4). L'occupation commence dans l'atome Ce et se termine dans l'atome de Lu. Le groupe des terres rares est souvent désigné sous le nom de « lanthanides ». Pendant longtemps on a voulu inclure l'élément suivant, le Hf, dans le groupe des terres rares. Mais nous venons de voir que dans Lu la couche électronique externe est complète, de sorte que le 72-ième électron de Hf doit venir se placer dans la couche $5d$. C'est cette constatation qui amena N. Bohr à conclure que Hf doit être analogue à Zr. Effectivement peu de temps après on découvrait Hf dans les minerais de Zr.

Tableau 4

Répartition des électrons dans les atomes

Elément		*K*	*L*		*M*			*N*		Terme fonda-mental	Potentiel d'ioni-sation, eV
		1,0 1*s*	2,0 2*s*	2,1 2*p*	3,0 3*s*	3,1 3*p*	3,2 3*d*	4,0 4*s*	4,1 4*p*		
H	1	1	—	—	—	—	—	—	—	${}^2S_{1/2}$	13,595
He	2	2	—	—	—	—	—	—	—	${}^1S_0$	24,58
Li	3	2	1	—	—	—	—	—	—	${}^2S_{1/2}$	5,39
Be	4	2	2	—	—	—	—	—	—	${}^1S_0$	9,32
B	5	2	2	1	—	—	—	—	—	${}^2P_{1/2}$	8,296
C	6	2	2	2	—	—	—	—	—	${}^3P_0$	11,264
N	7	2	2	3	—	—	—	—	—	${}^4S_{3/2}$	14,54
O	8	2	2	4	—	—	—	—	—	${}^3P_2$	13,614
F	9	2	2	5	—	—	—	—	—	${}^2P_{3/2}$	17,418
Ne	10	2	2	6	—	—	—	—	—	${}^1S_0$	21,559
Na	11	Configuration du néon			1	—	—	—	—	${}^2S_{1/2}$	5,138
Mg	12				2	—	—	—	—	${}^1S_0$	7,644
Al	13				2	1	—	—	—	${}^2P_{1/2}$	5,984
Si	14				2	2	—	—	—	${}^3P_0$	8,149
P	15				2	3	—	—	—	${}^4S_{3/2}$	10,55
S	16				2	4	—	—	—	${}^3P_2$	10,357
Cl	17				2	5	—	—	—	${}^2P_{3/2}$	13,01
Ar	18				2	6	—	—	—	${}^1S_0$	15,755
K	19	Configuration de l'argon					—	1	—	${}^2S_{1/2}$	4,339
Ca	20						—	2	—	${}^1S_0$	6,111
Sc	21						1	2	—	${}^2D_{3/2}$	6,56
Ti	22						2	2	—	${}^3F_2$	6,83
V	23						3	2	—	${}^4F_{3/2}$	6,74
Cr	24						5	1	—	${}^7F_3$	6,764
Mn	25						5	2	—	${}^6S_{5/2}$	7,432
Fe	26						6	2	—	${}^5D_4$	7,90
Co	27						7	2	—	${}^4F_{9/2}$	7,86
Ni	28						8	2	—	${}^3F_4$	7,633
Cu	29						10	1	—	${}^2S_{1/2}$	7,724
Zn	30						10	2	—	${}^1S_0$	9,391
Ga	31						10	2	1	${}^2P_{1/2}$	6,00
Ge	32						10	2	2	${}^3P_0$	7,88
As	33						10	2	3	${}^4S_{3/2}$	9,81
Se	34						10	2	4	${}^3P_2$	9,75
Br	35						10	2	5	${}^2P_{3/2}$	11,84
Kr	36						10	2	6	${}^1S_0$	13,996

Tableau 4 (suite)

Elément		Configuration des couches internes	*N*		*O*			*P*	Terme fondamental	Potentiel d'ionisation, eV
			4,2 4*d*	4,3 4*f*	5,0 5*s*	5,1 5*p*	5,2 5*d*	6,0 6*s*		
Rb	37	Configura-	—	—	1	—	—	—	${}^2S_{1/2}$	4,176
Sr	38	tion du	—	—	2	—	—	—	${}^1S_0$	5,692
Y	39	krypton	1	—	2	—	—	—	${}^2D_{3/2}$	6,38
Zr	40		2	—	2	—	—	—	${}^3F_2$	6,835
Nb	41		4	—	1	—	—	—	${}^6D_{1/2}$	6,88
Mo	42		5	—	1	—	—	—	${}^7S_3$	7,131
Tc	43		6	—	1	—	—	—	${}^6S_{5/2}$	7,23
Ru	44		7	—	1	—	—	—	${}^5F_5$	7,36
Rh	45		8	—	1	—	—	—	${}^4F_{9/2}$	7,46
Pd	46		10	—	—	—	—	—	${}^1S_0$	8,33
Ag	47	Configuration du		—	1	—	—	—	${}^2S_{1/2}$	7,574
Cd	48	palladium		—	2	—	—	—	${}^1S_0$	8,991
In	49			—	2	1	—	—	${}^2P_{1/2}$	5,785
Sn	50			—	2	2	—	—	${}^3P_0$	7,332
Sb	51			—	2	3	—	—	${}^4P_{3/2}$	8,64
Te	52			—	2	4	—	—	${}^3P_2$	9,01
I	53			—	2	5	—	—	${}^2P_{3/2}$	10,44
Xe	54			—	2	6	—	—	${}^1S_0$	12,127
Cs	55	Les couches 1*s*		—	Les cou-		—	1	${}^2S_{1/2}$	3,893
Ba	56	à 4*d* contiennent		—	ches 5*s* et		—	2	${}^1S_0$	5,810
La	57	46 électrons		—	5*p* contien-		1	2	${}^2D_{3/2}$	5,61
Ce	58			2	nent 8		—	2	${}^3H$	6,91
Pr	59			3	électrons		—	2	${}^4I$	5,76
Nd	60			4			—	2	${}^5I$	6,31
Pm	61			5			—	2	${}^6H$	—
Sm	62			6			—	2	${}^7F$	5,6
Eu	63			7			—	2	${}^8S$	5,67
Gd	64			7			1	2	${}^9D$	6,16
Tb	65			9			—	2	${}^6H$	6,74
Dy	66			10			—	2	${}^5I$	6,82
Ho	67			11			—	2	${}^4I$	—
Er	68			12			—	2	${}^3H$	6,08
Tm	69			13			—	2	${}^2F$	5,81
Yb	70			14			—	2	${}^1S$	6,2
Lu	71			14			1	2	${}^2D_{3/2}$	6,15

Tableau 4 (suite)

Elément		Configuration des couches internes	*O*		*P*			*Q*	Terme fondamental	Potentiel d'ionisation, eV
			5,2 5*d*	5,3 5*f*	6,0 6*s*	6,1 6*p*	6,2 6*d*	7,0 7*s*		
Hf	72	Les couches 1*s* à 5*p* contiennent 68 électrons	2	—	2	—	—	—	$^3F_2$	5,5
Ta	73		3	—	2	—	—	—	$^4F_{3/2}$	7,7
W	74		4	—	2	—	—	—	$^5D_0$	7,98
Re	75		5	—	2	—	—	—	$^6S_{5/2}$	7,87
Os	76		6	—	2	—	—	—	$^5D_4$	8,7
Ir	77		7	—	2	—	—	—	$^4F_{9/2}$	9,2
Pt	78		8	—	1	—	—	-	$^3D_3$	8,96
Au	79	Les couches 1*s* à 5*d* contiennent 78 électrons		—	1	—	—	—	$^2S_{1/2}$	9,223
Hg	80			—	2	—	—	—	$^1S_0$	10,434
Tl	81			—	2	1	—	—	$^2P_{1/2}$	6,106
Pb	82			—	2	2	—	—	$^3P_0$	7,415
Bi	83			—	2	3	—	—	$^4S_{3/2}$	7,287
Po	84			—	2	4	—	—	$^3P_2$	8,2
At	85			—	2	5	—	—	$^2P_{3/2}$	9,2
Rn	86			—	2	6	—	—	$^1S_0$	10,745
Fr	87	Les couches 1*s* à 5*d* contiennent 78 électrons		—	2	6	—	1	$^2S_{1/2}$	3,98
Ra	88			—	2	6	—	2	$^1S_0$	5,277
Ac	89			—	2	6	1	2	$^2D_{3/2}$	6,89
Th	90			—	2	6	2	2	^3F	6,95
Pa	91			2	2	6	1	2	^4K	—
U	92			3	2	6	1	2	^5L	6,08
Np	93			4	2	6	1	2	^6M	—
Pu	94			6	2	6	—	2	^7F	5,1
Am	95			7	2	6	—	2	^8S	—
Cm	96			7	2	6	1	2	^9D	
Bk	97			8	2	6	1	2		
Cf	98			10	2	6	—	2		
Es	99			11	2	6	—	2		
Fm	100			12	2	6	—	2		
Md	101			13	2	6	—	2		
(No)	102			14	2	6	—	2		
Lr	103			14	2	6	1	2		
Ku	104			14	2	6	2	2		

Au cours de ces derniers temps le système de Mendéléev se completait par des éléments transuraniens à mesure qu'on les découvrait : neptunium (Np), plutonium (Pu), americium (Am), curium (Cm), etc. Ces éléments forment un groupe présentant de grandes analogies avec le groupe des terres rares. Le rôle que joue dans ce dernier groupe le La est assumé dans le groupe transuranien par l'actinium (Ac). C'est pourquoi on désigne ces éléments sous le nom d'actinides. Les éléments de ce groupe ont des couches électroniques externes semblables et se distinguent entre eux surtout par le degré d'occupation de la couche $5f$[1]).

Le tableau 4 ci-contre pourrait être remplacé par une formule symbolique caractérisant la répartition des électrons sur les différentes couches électroniques des atomes. Pour le lithium cette formule s'écrit $(1\,s)^2\,2\,s$ et signifie que dans l'atome Li deux électrons se trouvent dans l'état $1\,s$ et la troisième dans l'état $2\,s$. On a indiqué dans l'avant-dernière colonne du tableau 4 le terme fondamental de chaque élément. Rappelons que le terme fondamental de l'atome tout entier est désigné par les lettres majuscules S, P, D, F en correspondance avec la valeur du nombre quantique $L = 0, 1, 2, 3, \ldots$ déterminant le moment orbital total (cf. § 65). A droite et en bas du symbole on indique la valeur du nombre J caractérisant le moment total; à gauche et en haut du symbole on indique la multiplicité $2\,S + 1$ du terme, S étant le nombre caractérisant le spin résultant de l'atome. Pour le lithium le moment orbital des électrons est nul et les spins des deux électrons internes se compensent mutuellement. Le niveau fondamental de l'atome Li sera donc un doublet ${}^2S_{1/2}$.

Pour le néon, par exemple, la formule s'écrira $(1\,s)^2\,(2\,s)^2\,(2\,p)^6$. Tous les spins et les moments orbitaux se compensent mutuellement, de sorte que le terme fondamental du néon, ainsi que celui de tous les autres gaz rares est ${}^1S_0$. Dans le cas de l'aluminium nous avons affaire à un électron p $(3\,p)$ dont les moments orbital et de spin ne sont pas compensés. Son terme fondamental sera ${}^2P_{1/2}$ (la formule de structure des couches électroniques est $(1\,s)^2\,(2\,s)^2\,(2\,p)^6\,(3\,s)^2\,3\,p$). Il est tout aussi facile de trouver les notations de tous les autres éléments.

Nous voyons que du point de vue de la mécanique atomique la périodicité des propriétés chimiques découverte par Mendéléev correspond à la reproduction de la structure des couches électroniques externes. Ainsi les gaz rares Ne, Ar, Kr, Xe, Rn présentent tous la même structure de la couche externe comportant 8 électrons. Tous les métaux alcalins possèdent un électron de terme s au-dessus de la couche électronique externe du gaz rare précédent (terme ${}^2S_{1/2}$). Les métaux alcalino-terreux ont deux électrons au-dessus de la couche électronique des gaz rares (terme ${}^1S_0$). Les halogènes F, Cl, Br, J ont des couches électroniques externes où il

---

[1]) Pour plus de détails sur la structure des couches électroniques et les termes des lanthanides et des actinides, voir E. Hyde et G. Seaborg, *The Transuranium Elements*, Berlin-Ouest, 1957; *La chimie des isotopes*, M., 1948 (en russe).

ne manque qu'un seul électron pour arriver à la couche complète des gaz rares (terme $^2P_{3/2}$). En ce qui concerne la longueur des périodes, elle dépend essentiellement du nombre d'états quantiques contenus dans chacune des couches. D'après (50.26) et en remarquant que chaque état peut comporter deux électrons de spins opposés, ce nombre d'états est égal à $2n^2$ (n — nombre quantique principal caractérisant la couche électronique considérée). De ce fait la longueur des périodes est définie par les nombres 2, 8, 18, 32,...

Tout ceci témoigne de ce que la mécanique atomique moderne a largement contribué à l'interprétation de l'une des plus remarquables lois de la nature — la loi de périodicité des propriétés chimiques des éléments due à Mendéléev.

La fig. 92 représente le tableau périodique des éléments dont la disposition a été élaborée par N. Bohr.

Nous avons déjà noté que la représentation de la fonction d'onde d'un système d'électrons sous la forme d'une combinaison antisymétrique des fonctions d'onde individuelles des électrons $\psi_{nlmm_s}(q)$ (124.1) n'est qu'une approximation. L'approximation devient tout à fait grossière si les fonctions utilisées sont des fonctions décrivant le mouvement des électrons dans le champ coulombien du noyau et ne tenant pas compte des interactions mutuelles des électrons.

On peut cependant poser la question suivante: comment définir des fonctions $\psi_{nlmm_s}(q)$ qui soient telles que la fonction décrivant exactement le système électronique $\Phi(q_1, q_2, \ldots, q_N)$ corresponde le mieux possible au déterminant (124.1). La réponse la plus adéquate a été fournie par la méthode de Fock [1]). L'idée de cette méthode consiste à chercher des fonctions $\psi_{nlmm_s}(q)$ qui minimisent l'énergie totale du système

$$E = \int \Phi^* \hat{H} \Phi \, dq_1 \, dq_2 \ldots dq_N, \tag{124.3}$$

avec la condition de normation

$$\int \Phi^* \Phi \, dq_1 \, dq_2 \ldots dq_N = 1. \tag{124.4}$$

On entend ici par $\hat{H}$ le hamiltonien du système électronique tout entier. Ce problème variationnel conduit à un système d'équations non linéaires pour le calcul des fonctions individuelles $\psi_{nlmm_s}(q)$. La valeur de l'énergie du terme inférieur E_0 que l'on calcule ainsi est la plus exacte de toutes les valeurs compatibles avec la forme (124.1) de la fonction.

Ce même problème variationnel peut être résolu directement par les procédés du calcul variationnel (méthode de Ritz). Dans cette méthode on choisit en qualité de toute première approximation une certaine classe de fonctions Φ dépendant des

---

[1]) Voir D. Hartrie, *The calculation of atomic structures*, N° 9, 1957; P. Gombas, *Theorie und Lösungsmethoden der Mehrteilchen problems der Wellenmechanik*, Bâle, 1950; A. Davydov, *Mécanique quantique*, M., 1973 (en russe).

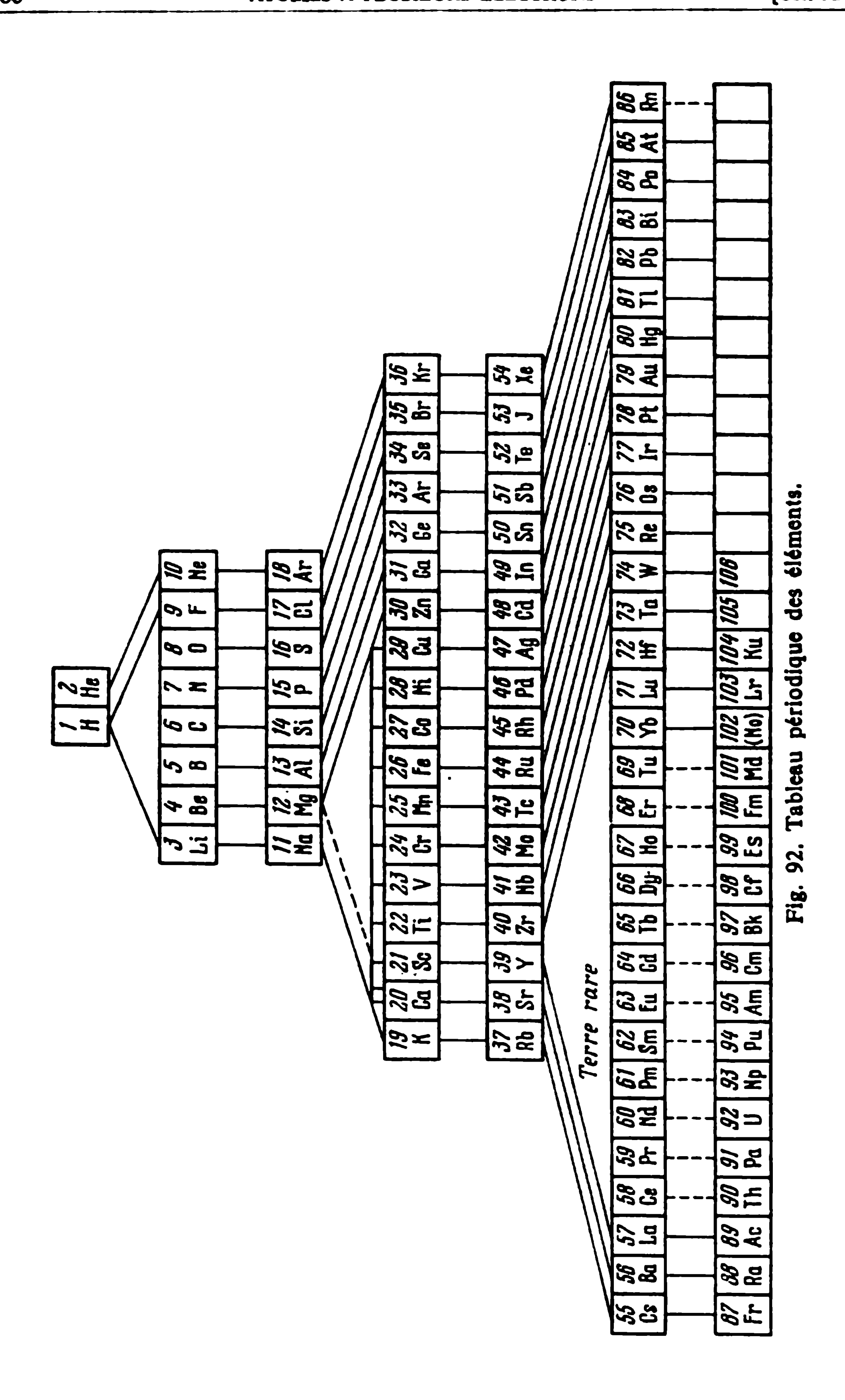


Fig. 92. Tableau périodique des éléments.

paramètres $a, b, \ldots$ ($a, b, \ldots$ peuvent représenter, par exemple, les rayons des couches électroniques). En intégrant on trouve E en fonction de $a, b, \ldots$

Des conditions de minimum

$$\frac{\partial E}{\partial a} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial b} = 0 \tag{124.5}$$

et de (124.4) on détermine les valeurs des paramètres qui assurent la meilleure approximation pour E et Φ, compatible avec la classe des fonctions initialement choisies. La précision de l'approximation dépend dans une large mesure du choix du type des fonctions Φ que l'on met en concurrence pour le calcul de première approximation. Pratiquement c'est la méthode la plus efficace (voir à ce sujet les livres de Hartrie et Gombas cités ci-dessus).

CHAPITRE XXII

FORMATION DES MOLÉCULES

§ 125. Molécule d'hydrogène

Nous nous proposons maintenant d'appliquer les conditions de la mécanique quantique à la molécule d'hydrogène H_2.

La liaison de la molécule H_2 est typiquement homopolaire; aussi l'étude de ce cas particulièrement simple d'une molécule homopolaire pourrait nous aider à élucider la nature des forces de liaison caractéristiques des liaisons de valence homopolaires. Pour calculer les forces d'interaction mutuelle de deux atomes d'hydrogène on doit déterminer la variation de l'énergie potentielle $U(R)$ en fonction de la distance R à laquelle se trouvent les noyaux atomiques. $U(R)$ comporte deux parties: l'énergie coulombienne d'interactions mutuelles des noyaux $\frac{e^2}{R}$ et l'énergie E des électrons, qui dépendant elle aussi de la distance R fait partie de l'énergie potentielle d'interaction des deux atomes. Nous pouvons donc écrire que l'énergie qui nous intéresse $U(R)$ est égale à:

$$U(R) = \frac{e^2}{R} + E(R). \tag{125.1}$$

Le problème se ramène donc au calcul de l'énergie des électrons $E(R)$. Il est évident que lorsque la distance de séparation des atomes R est grande on peut négliger l'influence que peut exercer un atome sur le mouvement de l'électron du second atome; aussi pour $R \to \infty$ l'énergie des électrons est tout simplement égale à la somme des énergies des électrons dans chacun des atomes.

Dans ce qui suit nous chercherons surtout à déterminer l'état énergétique le plus bas de la molécule d'hydrogène. En conséquence lorsqu'on écarte à une distance infinie les deux atomes H nous obtenons deux atomes à l'état normal. Désignons par E_0 l'énergie de l'atome H à l'état normal ($E_0 = 13{,}595$ eV). Donc pour les grandes valeurs de R l'énergie de l'état de la molécule qui nous intéresse est égale à $2E_0$. Nous poserons en conséquence

$$E(R) = 2\,E_0 + \varepsilon(R). \tag{125.2}$$

Il est facile de voir que $\varepsilon(R)$ doit représenter la variation de l'énergie des électrons lorsqu'on diminue R. C'est cette quantité que nous devons calculer.

L'énergie électronique totale $E(R)$ se laisse déterminer à partir de l'équation de Schrödinger comme étant la valeur propre de l'opérateur de Hamilton de notre système électronique. L'opérateur de Hamilton est facile à écrire, c'est:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{\hbar}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (125.3)$$

Dans cette expression, en plus des opérateurs de l'énergie cinétique des deux électrons figurent: a) l'énergie potentielle du premier électron (1) et du premier noyau atomique $\left(-\frac{e^2}{r_{a1}}\right)$; b) l'énergie potentielle du second électron (2) et du second noyau $\left(-\frac{e^2}{r_{b2}}\right)$; c) l'énergie potentielle du premier électron (1) et du second noyau $\left(-\frac{e^2}{r_{b1}}\right)$; d) l'énergie potentielle du second électron et du premier noyau $\left(-\frac{e^2}{r_{a2}}\right)$ et enfin e) l'énergie d'interaction mutuelle des deux électrons $\left(\frac{e^2}{r_{12}}\right)$. La fig. 93 précise les notations utilisées ici pour désigner les distances $r_{a1}, r_{b1}, r_{b2}, r_{a2}, r_{12}$.

En désignant la fonction d'onde de notre système électronique par

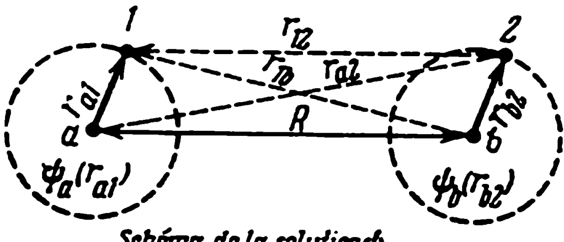
$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2),$$

l'équation de Schrödinger que l'on utilise pour le calcul de Φ et de E sera de la forme

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\,\Phi = E\Phi, \quad (125.4)$$

$\hat{H}$ étant défini par (125.3).

On ne peut résoudre l'équation (125.4) qu'en approximation. Nous utiliserons ici une méthode qui, n'étant pas bien précise, présente l'avantage d'être simple et de plus est très proche de la méthode que l'on a utilisée au § 122 pour traiter le problème de l'atome He.



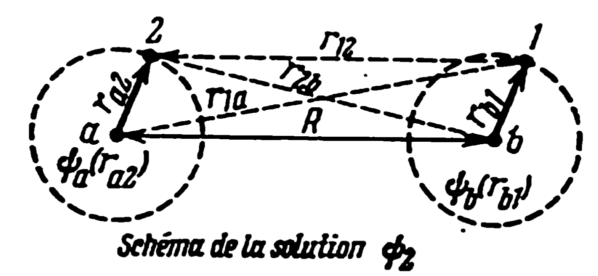


Fig. 93. Schéma des interactions dans la molécule H_2.

Les lignes en trait plein relient entre elles les particules dans le cas où l'on tient compte des interactions dans la solution ψ_1 ou ψ_2. Les lignes en pointillé relient les particules dans le cas où dans l'approximation d'ordre zéro on a négligé les interactions mutuelles

Dans cette méthode on utilise en qualité d'approximation initiale pour les fonctions d'onde les fonctions d'onde des atomes H isolés (sans interaction mutuelle). Autrement dit la toute première approximation consiste à prendre la solution qui correspond à deux atomes H se trou-

vant à grande distance l'un de l'autre ($R \to \infty$). L'énergie du système est donc égale à $2E_0$. Nous pouvons considérer que la distance de séparation R est grande tant que la variation de l'énergie des électrons accompagnant le rapprochement des atomes reste petite devant la différence d'énergie du niveau inférieur ($2E_0$) et le niveau supérieur le plus proche ($E_0 + E_1$):

$$|\varepsilon(R)| \ll |(E_1 - E_0)|. \tag{125.5}$$

Cette dernière quantité vaut 10,15 eV. A ces distances de séparation des atomes nous pouvons considérer que la quantité $\varepsilon(R)$ ne représente qu'un terme de correction à l'énergie du système d'atomes libres de toute interaction mutuelle ($2E_0$), et la fonction d'onde du système électronique, comme une fonction peu différente de celle de deux atomes H isolés.

Pour effectuer le calcul dans le cas où les atomes se trouvent d'abord à grande distance l'un de l'autre, nous devons analyser de plus près le hamiltonien de notre système (125.3). Désignons par $\hat{H}_a(1)$ la partie du hamiltonien $\hat{H}$ (125.3)

$$\hat{H}_a(1) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{a1}}. \tag{125.6}$$

et par $\hat{H}_b(2)$ l'autre partie

$$\hat{H}_b(2) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{b2}}. \tag{125.7}$$

Il est clair que le hamiltonien $\hat{H}_a(1)$ correspond au mouvement du premier électron (1) autour du noyau (a) et que $\hat{H}_b(2)$ est le hamiltonien décrivant le mouvement du second électron autour du noyau (b). On écrira le hamiltonien complet $\hat{H}$ sous la forme

$$\hat{H} = \hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) + \hat{W}(1, 2), \tag{125.3'}$$

avec

$$\hat{W}(1, 2) = -\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}}. \tag{125.8}$$

Considérons d'abord le cas où la distance R est grande. Supposons que le premier électron se trouve dans l'atome (a) (à proximité du noyau a) et le second électron dans l'atome (b) (à proximité du noyau b). On peut alors négliger la quantité W (1, 2), puisqu'elle représente la somme de l'énergie d'interaction du second électron avec le noyau (a), de l'énergie d'interaction du premier électron avec le noyau (b) et enfin de l'énergie d'interaction mutuelle des deux électrons. Tant que les atomes se trouvent à grande distance l'un de l'autre ces trois énergies sont petites. Nous pouvons donc, dans une certaine approximation, négliger dans (125.4) la quantité $W(1, 2)$, de sorte que (125.4) s'écrit

$$[\hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2)]\,\Phi = E\Phi. \tag{125.9}$$

Cette équation décrit deux atomes H libres de toute interaction mutuelle, étant bien entendu que l'électron (1) se trouve dans l'atome (*a*), et l'électron (2) dans l'atome (*b*). On peut écrire aussitôt la solution de cette équation. Cette solution est le produit des fonctions d'onde caractérisant l'état normal de l'atome d'hydrogène. En effet soient $\psi_a(r_{a1})$ la fonction d'onde de l'atome d'hydrogène (*a*) pris à l'état normal et $\psi_b(r_{b2})$ la fonction d'onde de l'atome (*b*) pris à l'état normal; d'après (125.6) et (125.7) on aura alors

$$\hat{H}_a(1)\,\psi_a(r_{a1}) = E_0\psi_a(r_{a1}), \qquad (125.10)$$

$$\hat{H}_b(2)\,\psi_b(r_{b2}) = E_0\psi_b(r_{b2}). \qquad (125.10')$$

En qualité de solution de l'équation (125.9) nous pouvons prendre

$$\psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_a(r_{a1})\,\psi_b(r_{b2}). \qquad (125.11)$$

L'énergie correspondante E sera égale à $2E_0$.

S'il n'y avait pas de dégénérescence la solution (125.11) pourrait être adoptée en qualité de toute première approximation. Cependant dans le cas considéré on se trouve en présence d'une dégénérescence d'échange. Il est facile de voir qu'en plus de la solution ψ_1 (125.11) on peut envisager une autre solution encore correspondant à une situation où le premier atome (*a*) renferme l'électron (2) et le second atome (*b*) renferme l'électron (1). Pour mettre en évidence cette deuxième solution décomposons le hamiltonien (125.3) de la façon suivante:

$$\hat{H} = \hat{H}_a(2) + \hat{H}_b(1) + W(2, 1), \qquad (125.3'')$$

où

$$\hat{H}_a(2) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{a2}}, \qquad (125.6')$$

$$\hat{H}_b(1) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{b1}} \qquad (125.7')$$

sont les hamiltoniens caractérisant les atomes d'hydrogène pour le cas où l'atome (*a*) s'est emparé de l'électron (2) et l'atome (*b*) de l'électron (1). Nous avons d'autre part

$$\hat{W}(2, 1) = -\frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r_{12}}, \qquad (125.8')$$

$W(2, 1)$ décrivant l'interaction mutuelle des électrons et l'interaction d'électrons et de noyaux appartenant à des atomes différents. Lorsque la distance de séparation des atomes (*a*) et (*b*) est suffisamment grande, nous pouvons négliger cette quantité et simplifier ainsi l'équation (125.4)

$$[\hat{H}_a(2) + \hat{H}_b(1)]\,\Phi = E\Phi. \qquad (125.9')$$

Tout comme l'équation (125.9) nous avons affaire ici à l'équation décrivant deux atomes H libres de toute interaction mutuelle et qui a pour solution

$$\psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_a(r_{a2})\,\psi_b(r_{b1}), \qquad (125.11')$$

Cette dernière solution ne diffère de (125.11) que par une permutation (échange) d'électrons. Il est évident que l'énergie E correspondant à cette solution vaut toujours $2E_0$. Nous voyons donc que pour les grandes valeurs de R l'équation (125.4) a deux solutions (125.11) et (125.11') correspondant à l'énergie $2E_0$. Ces deux solutions sont illustrées par le schéma de la fig. 93. Si on tient compte de l'interaction mutuelle des atomes $W(1, 2)$ et $W(2, 1)$ la solution Φ ne coïncidera évidemment plus ni avec ψ_1 ni avec ψ_2, mais la toute première approximation de Φ sera la combinaison linéaire de ψ_1 et de ψ_2, comme c'est usuel dans l'état de dégénérescence. Nous poserons

$$\Phi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \varphi, \tag{125.12}$$

où c_1 et c_2 sont des coefficients dont le calcul reste à faire et φ une petite correction à l'approximation d'ordre zéro (la correction φ est petite tant que la distance R est grande).

Considérant φ comme une correction petite, nous négligerons les produits $W(1, 2)\varphi$, $W(2, 1)\varphi$, $\varepsilon\varphi$, puisqu'aussi bien W que ε sont eux-mêmes considérés comme petits. En portant (125.12) dans (125.4) et en utilisant la notation (125.2) on obtient

$$c_1\hat{H}\psi_1 + c_2\hat{H}\psi_2 + \hat{H}\varphi = \\ = 2E_0(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) + \varepsilon(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) + (2E_0 + \varepsilon)\varphi. \tag{125.13}$$

Conformément à (125.3') et (125.3'') nous subdiviserons cette expression en plusieurs parties:

$$c_1[\hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) + \hat{W}(1, 2)]\psi_1 + c_2[\hat{H}_a(2) + \hat{H}_b(1) + \hat{W}(2, 1)]\psi_2 + \\ + [\hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2)]\varphi + \hat{W}(1, 2)\varphi = \\ = 2E_0(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) + \varepsilon(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) + (2E_0 + \varepsilon)\varphi. \tag{125.14}$$

Profitant de ce que ψ_1 et ψ_2 sont des solutions des équations (125.9) et (125.9') avec $E = 2E_0$ et en négligeant les produits $W\varphi$ et $\varepsilon\varphi$, on obtient

$$[\hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2)]\varphi - 2E_0\varphi = \\ = [\varepsilon - W(1, 2)]c_1\psi_1 + [\varepsilon - W(2, 1)]c_2\psi_2. \tag{125.15}$$

Cette équation non homogène sert au calcul des corrections à apporter à la fonction d'onde ψ et à la valeur propre ε; nous n'avons cependant pas encore déterminé les coefficients c_1 et c_2 figurant dans le second membre de (125.15).

Pour effectuer ce calcul remarquons tout d'abord que si le deuxième membre de (125.15) était égal à zéro, nous aurions pour φ une équation homogène coïncidant avec (125.9), ayant pour solution ψ_1. Conformément à un théorème mathématique bien connu, toute équation non homogène ne peut avoir une solution que si son second membre est orthogonal

par rapport à la solution de l'équation homogène. Cela signifie que l'on doit avoir l'égalité suivante:

$$\int \{[\varepsilon - W(1,2)]\,c_1\psi_1 + [\varepsilon - W(2,1)]\,c_2\psi_2\}\,\psi_1 dv_1\,dv_2 = 0, \qquad (125.16)$$

où $dv_1 = dx_1\,dy_1\,dz_1$, $dv_2 = dx_2\,dy_2\,dz_2$. Nous disposons ainsi d'une équation pour le calcul de c_1 et de c_2. Il est facile de trouver une seconde équation. Il suffit pour cela de représenter le terme $\hat{H}\varphi$ figurant dans (125.13) sous la forme suivante:

$$\hat{H}\varphi = [\hat{H}_a(2) + \hat{H}_b(1)]\,\varphi + W(2,1)\,\varphi.$$

Si nous négligeons encore une fois $W\varphi$ qui est une quantité de deuxième ordre de petitesse, nous aurons au lieu de (125.15)

$$[\hat{H}_a(2) + \hat{H}_b(1)]\,\varphi - 2E_0\varphi = [\varepsilon - W(1,2)]\,c_1\psi_1 + [\varepsilon - W(2,1)]c_2\psi_2. \qquad (125.15')$$

Le premier membre est identique à l'équation (125.9') qui a pour solution ψ_2. A nouveau le deuxième membre de l'équation non homogène en φ doit être orthogonal par rapport à la solution ψ_2 de l'équation homogène. C'est ce qui nous donne la seconde équation requise

$$\int \{[\varepsilon - W(1,2)]\,c_1\psi_1 + [\varepsilon - W(2,1)]\,c_2\psi_2\}\,\psi_2\,dv_1\,dv_2 = 0. \qquad (125.16')$$

Pour simplifier l'écriture nous adopterons les notations suivantes:

$$K = \int W(1,2)\,\psi_1\,\psi_1\,dv_1\,dv_2 = \int W(2,1)\,\psi_2\,\psi_2\,dv_1,\,dv_2, \qquad (125.17)$$

$$A = \int W(1,2)\,\psi_2\,\psi_1\,dv_1\,dv_2 = \int W(2,1)\,\psi_1\,\psi_2\,dv_1\,dv_2. \qquad (125.18)$$

L'égalité des intégrales ci-dessus résulte de ce que $W(1,2) = P_{12}W(2,1)$ et $\psi_2 = P_{12}\,\psi_1$, de sorte que les intégrales ne diffèrent que par les notations utilisées pour désigner les variables d'intégration; par suite les intégrales sont égales. Comme les fonctions ψ_1 et ψ_2 ne sont pas orthogonales entre elles, nous introduisons une troisième intégrale [1]):

$$S^2 = \int \psi_1\,\psi_2\,dv_1\,dv_2. \qquad (125.19)$$

Avec ces notations on écrira (125.16) et (125.16') sous la forme

$$(\varepsilon - K)\,c_1 + (\varepsilon S^2 - A)\,c_2 = 0. \qquad (125.20)$$

$$(\varepsilon S^2 - A)\,c_1 + (\varepsilon - K)\,c_2 = 0. \qquad (125.20')$$

[1]) ψ_1 et ψ_2 ne sont orthogonales que pour $R = \infty$. Pour $R = 0$, $S = 1$. Par conséquent la théorie que nous exposons n'est pas la théorie de perturbation rigoureuse où on présuppose l'orthogonalité des solutions initiales non perturbées.

On en tire d'abord l'équation de ε:

$$(\varepsilon - K)^2 - (\varepsilon S^2 - A)^2 = 0. \tag{125.21}$$

Cette équation a deux racines

$$\varepsilon_1 = \frac{K - A}{1 - S^2}, \tag{125.22}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{K + A}{1 + S^2}. \tag{125.22'}$$

En portant ces valeurs dans (125.20) nous trouvons deux systèmes de solutions pour c_1 et c_2. Pour $\varepsilon = \varepsilon_1$

$$c_1 = -c_2 \tag{125.23}$$

et pour $\varepsilon = \varepsilon_2$

$$c_1 = c_2. \tag{125.23'}$$

Nous écrirons en conséquence nos solutions comme suit

$$E_a = 2E_0 + \frac{K - A}{1 - S^2}, \quad \Phi_a = \psi_1 - \psi_2 \tag{125.24}$$

(c'est la solution antisymétrique) et

$$E_s = 2E_0 + \frac{K + A}{1 + S^2}, \quad \Phi_s = \psi_1 + \psi_2 \tag{125.24'}$$

(c'est la solution symétrique).

Examinons de plus près les valeurs des corrections à apporter à l'énergie que nous venons d'obtenir. Nous écrirons pour cela les expressions développées des intégrales (125.17) et (125.18). En portant dans (125.17) l'expression (125.8) de $W(1, 2)$ et l'expression (125.11) de ψ_1, nous obtenons [1])

$$K = \int \left\{ -\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right\} \psi_a^2(r_{a1})\, \psi_b^2(r_{b2})\, dv_1\, dv_2,$$

comme le terme $\frac{e^2}{r_{b1}}$ ne renferme pas de coordonnées du second électron et le terme $\frac{e^2}{r_{a2}}$ ne renferme pas celles du premier, et comme par suite de la normation on a

$$\int \psi_b^2(r_{b2})\, dv_2 = 1, \quad \int \psi_a^2(r_{a1})\, dv_1 = 1,$$

[1]) En substituant les expressions (125.8') pour $W(2, 1)$ et (125.11') pour ψ_2, le lecteur pourra se rendre compte de lui-même que les intégrales figurant dans (125.7) sont effectivement égales.

on peut désigner par $\rho_b(2) = -e\psi_b^2(r_{b2})$ la densité moyenne de charge électrique créée par l'électron (2) dans l'atome (*b*) et par $\rho_a(1) = -e\psi_a^2(r_{a1})$ la densité moyenne de charge électrique créée par l'électron (1) dans l'atome (*a*); nous pouvons maintenant exprimer K sous la forme

$$K = \int \frac{e}{r_{a2}} \rho_b(2)\, dv_2 + \int \frac{e}{r_{b1}} \rho_a(1)\, dv_1 + \int \frac{\rho_a(1)\,\rho_b(2)}{r_{12}}\, dv_1\, dv_2. \qquad (125.25)$$

La première intégrale représente l'énergie potentielle moyenne de l'électron (2) appartenant à l'atome (*b*) et soumis à l'action du champ du noyau (*a*); la deuxième intégrale représente de même l'énergie potentielle moyenne du premier électron (1) de l'atome (*a*) soumis à l'action du champ créé par le noyau (*b*); enfin la troisième intégrale représente l'énergie potentielle moyenne des électrons (1) et (2) se trouvant dans leurs atomes. K représente donc la *valeur moyenne de l'énergie d'interaction électrostatique mutuelle des atomes*, moins l'énergie d'interaction mutuelle des noyaux dont nous avons déjà tenu compte (cf. (125.1)).

L'intégrale (125.18) représente l'*énergie d'échange*. En portant dans (125.18) les expressions de $W(1, 2)$, de ψ_1 et de ψ_2 nous obtenons

$$A = \int \left(-\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi_a(r_{a1})\, \psi_b(r_{b2})\, \psi_a(r_{a2})\, \psi_b(r_{b1})\, dv_1\, dv_2.$$

En utilisant les notations de la densité d'échange que nous avons utilisées dans l'étude de l'atome He, soit

$$\rho_{ab}(1) = -e\psi_a(r_{a1})\psi_b(r_{b1}),$$
$$\rho_{ab}(2) = -e\psi_a(r_{a2})\,\psi_b(r_{b2}),$$

nous écrirons A sous la forme

$$A = S\int \frac{e}{r_{a2}} \rho_{ab}(2)\, dv_2 + S\int \frac{e}{r_{b1}} \rho_{ab}(1)\, dv_1 + \\ + \int \frac{\rho_{ab}(1)\,\rho_{ab}(2)}{r_{12}}\, dv_1\, dv_2; \qquad (125.26)$$

le dernier terme représentant l'énergie d'échange des électrons est exactement de la même forme que celle que nous avons trouvée dans le cas de l'atome He. La différence réside en ce que dans le cas de l'atome He il s'agissait de l'échange d'électrons dont la différence d'états était due à une différence d'énergie, tandis que dans le cas présent les états ψ_a et ψ_b diffèrent par la position des électrons auprès de l'atome (*a*) ou auprès de l'atome (*b*). L'échange d'électrons s'est produit entre les atomes (*a*) et (*b*).

Les deux premiers termes représentent les corrections à l'énergie d'échange résultant de la non-orthogonalité des fonctions d'onde

$$S = \int \psi_a(r_{a1})\, \psi_b(r_{b1})\, dv_1 = \int \psi_a(r_{a2})\, \psi_b(r_{b2})\, dv_2. \qquad (125.19')$$

Pour $R \to \infty$ du fait de la décroissance exponentielle des fonctions d'onde ψ_a et ψ_b, à mesure de leur éloignement des noyaux (a) et (b), leur recouvrement mutuel devient tellement faible (ψ_a n'est différent de zéro qu'à proximité du noyau (a), et ψ_b ne l'est qu'à proximité du noyau (b)) que S est tellement petit qu'il tend vers zéro. Par contre pour $R = 0$ les noyaux (a) et (b) se recouvrent entièrement, et ψ_a et ψ_b sont alors les fonctions d'onde d'un seul et même atome d'hydrogène. En raison de la normation adoptée pour ψ_a et ψ_b pour $R = 0$, S devient égal à 1. Par conséquent

$$0 \leqslant S \leqslant 1. \tag{125.27}$$

S^2 défini par (125.19) est compris entre les mêmes limites. Nous voyons que les formules (125.24) et (125.24′) que nous venons d'établir pour l'énergie de deux atomes d'hydrogène coïncident par leur sens physique avec les formules (122.21) et (122.22) définisssant l'énergie de l'atome He; en effet dans les deux cas les corrections comportent une énergie d'interaction coulombienne K et une énergie d'échange A. La différence entre les deux cas provient seulement de la non-orthogonalité des fonctions d'onde (termes en S et en S^2). Nous pouvons écrire maintenant la formule de l'énergie $U(R)$ de deux atomes d'hydrogène aussi bien pour l'état antisymétrique Φ_a que pour l'état symétrique Φ_s.

D'après (125.1), (125.2), (125.4) et (125.4′) nous avons

$$U_a = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + \frac{K - A}{1 - S^2},$$
$$U_s = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + \frac{K + A}{1 + S^2}.$$

Nous pouvons mettre ces formules sous la forme

$$U_a = 2E_0 + \left(\frac{e^2}{R} + K\right) - A + S^2\frac{K - A}{1 - S^2}, \tag{125.28}$$

$$U_s = 2E_0 + \left(\frac{e^2}{R} + K\right) + A - S^2\frac{K + A}{1 + S^2}. \tag{125.28′}$$

Les termes $\frac{e^2}{R} + K$ représentent l'énergie coulombienne moyenne de deux atomes d'hydrogène se trouvant à une distance R l'un de l'autre; A représente l'énergie d'échange. Le dernier terme en S^2 comporte les corrections de non-orthogonalité des fonctions d'onde que nous avons utilisées pour la toute première approximation.

A l'aide des formules (125.25) et (125.26) nous pouvons calculer aussi bien l'énergie coulombienne que l'énergie d'échange. Il suffit pour cela de substituer dans ces intégrales l'expression de la fonction d'onde de l'hydrogène à l'état normal. Cette fonction est tout simplement la fonction exponentielle

$$\psi(r) = \frac{2}{\sqrt{4\pi a^3}}\, e^{-\frac{r}{a}}, \tag{125.29}$$

où r désigne la distance entre le nôyau et l'électron, et a le rayon de la première orbite de Bohr. Pour en tirer les fonctions $\psi_a(r_{a1})$, $\psi_b(r_{b2})$, etc., on n'a qu'à remplacer dans (125.29) r par r_{a1} ou r_{b2}, etc., puisque ces quantités représentent précisément la distance de l'un des électrons jusqu'à l'un des noyaux (cf. fig. 93).

Nous ne nous attarderons pas au calcul de ces intégrales, mais nous remarquerons que les intégrales K et A renferment des fonctions d'onde relatives à des atomes différents (par exemple, $\psi_a(r_{a1})$ et $\psi_b(r_{b2})$ et chacune de ces fonctions décroît selon une loi exponentielle à mesure que r_{a1} et r_{b2} augmentent). De ce fait les intégrales K et A ne sont différentes de zéro que dans la mesure où les fonctions d'onde et donc les couches électroniques des atomes se recouvrent mutuellement.

Le résultat en est que les deux intégrales décroissent comme $e^{-2R/a}$ lorsque la distance R entre les atomes augmente. La fig. 94 représente la variation avec la distance de séparation R des atomes de l'énergie mutuelle des atomes $U_a(R)$ et $U_s(R)$, que l'on a déduit du calcul de l'énergie coulombienne K et de l'énergie d'échange A [1]). La valeur de $2E_0$ a été choisie pour origine des énergies. La distance R est mesurée en unités du rayon de Bohr, de sorte qu'en abscisses on a non pas R mais R/a. La figure montre que pour l'état antisymétrique (Φ_a) l'énergie $U_a(R)$ correspond à la répulsion des atomes d'hydrogène, ce qui exclut la possibilité de formation d'une molécule H_2. Par contre pour l'état symétrique Φ_s l'énergie $U_s(R)$ présente un minimum pour $R_0 = 1{,}4 \cdot a = 0{,}74 \cdot 10^{-8}$ cm, de sorte que les atomes d'hydrogène auront tendance à rester à la distance R_0 l'un de l'autre. Cela signifie que dans l'état symétrique il se forme une molécule H_2 stable. Maintenant nous allons relier ces deux sortes d'états aux orientations des spins des électrons. Si on se rappelle les résultats que nous avons obtenus pour l'atome He (§ 122), c'est facile à faire. Les fonctions d'onde que nous avons déterminées pour la molécule H_2 ne dépendent que des coordonnées $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$ des centres de masse des électrons. La fonction d'onde générale Ψ doit dépendre en outre des spins électroniques s_{z1} et s_{z2}. Comme nous avons négligé l'interaction spino-orbitale

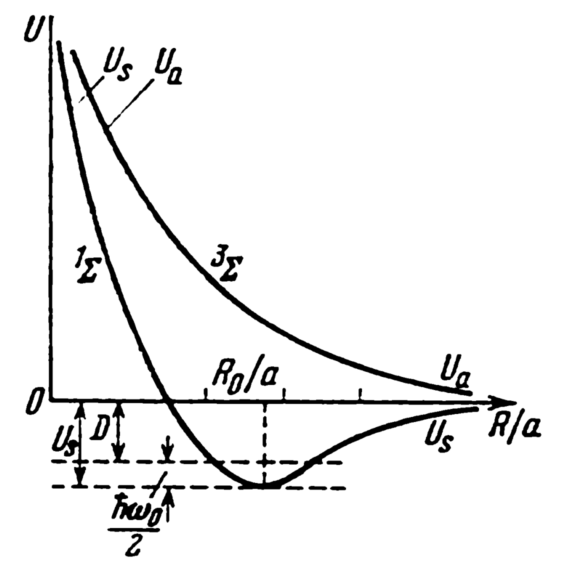


Fig. 94. Energie d'interaction mutuelle de deux atomes d'hydrogène pour les états triplet ($^3\Sigma$) et singlet ($^1\Sigma$). Dans ce dernier état apparaît une molécule H_2 stable

[1]) Pour le calcul des intégrales K et A voir J. Slater, *Electronic Structure of Molecules*, N.Y., 1963, chap. 3.

ainsi que l'interaction mutuelle des spins, la fonction d'onde Ψ sera égale au produit de la fonction Φ des coordonnées des centres de masse des électrons par la fonction S des spins s_{z1} et s_{z2}. Puisque les électrons sont soumis au principe de Pauli, la fonction d'onde Ψ doit être antisymétrique par rapport à la permutation des électrons. De même que dans le cas de l'atome He nous avons deux fonctions Φ des coordonnées: la fonction symétrique Φ_s et la fonction antisymétrique Φ_a.

Pour que la fonction Ψ soit antisymétrique dans les deux cas il faut que pour $\Phi = \Phi_s$ la fonction de spin $S(s_{z1}, s_{z2})$ soit antisymétrique par rapport au spin ($S = S_a$). Si par contre la fonction Φ est antisymétrique $\Phi = \Phi_a$ la fonction de spin doit être symétrique ($S = S_s$). Il est évident que les fonctions de spin S_a et S_s sont exactement les mêmes que celles que nous avons déterminées au § 122. La fonction S_a caractérise un état à spins antiparallèles (cf. § 122). Ainsi l'état Φ_s avec une énergie $U_s(R)$ est un état singlet (spins orientés en sens opposés). Pour les molécules on utilise la notation $^1\Sigma$ pour désigner cet état singlet. L'état Φ_a avec l'énergie $U_a(R)$ est par contre un état triplet (à spins parallèles) que l'on désigne par le symbole $^3\Sigma$.

Le résultat qu'illustrent les courbes de U_a et U_s de la fig. 94 peut être formulé comme suit: deux atomes d'hydrogène dont les électrons ont des spins orientés en sens opposés (état $^1\Sigma$) s'attirent mutuellement pour former une molécule. Deux atomes d'hydrogène dont les électrons ont des spins parallèles (état $^3\Sigma$) se repoussent mutuellement.

Les effets d'attraction ou de répulsion mutuelle d'atomes d'hydrogène dépendent du signe de l'énergie d'échange A (puisque les signes des énergies U_a et U_s dépendent du signe de A). Il s'ensuit que la formation d'une molécule homopolaire H_2 est déterminée par les forces d'échange, et c'est ce qui explique pourquoi ni la théorie classique ni la théorie quantique de Bohr n'avaient réussi à établir la théorie de la liaison homopolaire. Nous allons examiner quelques aspects particuliers de l'énergie potentielle $U_s(R)$ de la molécule H_2. Sur la fig. 94 la courbe $U_s(R)$ est représentée séparément de la courbe de l'état triplet $U_a(R)$. Connaissant la forme analytique de $U_s(R)$ nous pouvons déterminer la position du point d'équilibre (le point $R = R_0$) à partir de l'équation

$$\frac{dU_s(R)}{dR} = 0. \qquad (125.30)$$

Le développement en série de $U_s(R)$ suivant les puissances des écarts $(R - R_0)$ par rapport à la position d'équilibre donne

$$U_s(R) = U_s(R_0) + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2U_s}{dR^2}\right)_{R0}(R + R_0)^2 + \\ + \frac{1}{6}\left(\frac{d^3U_s}{dR^3}\right)_{R0}(R - R_0)^3 + \ldots \qquad (125.31)$$

Ce développement est valable pour des écarts $(R - R_0)$ faibles. Si la précision obtenue en ne prenant que le terme en $(R - R_0)^2$ du développe-

ment pouvait suffire, nous nous serions trouvés en présence d'un oscillateur harmonique. On peut calculer la fréquence de cet oscillateur par le procédé suivant. L'énergie potentielle d'un oscillateur de masse μ et de fréquence ω_0 oscillant autour de son point d'équilibre R_0 est égale à

$$U(R) = \text{const} + \frac{\mu\omega_0^2}{2}(R - R_0)^2.$$

En identifiant cette expression avec (125.31) nous trouvons

$$\mu\omega_0^2 = \left(\frac{d^2 U_s}{dR^2}\right)_{R_0} \tag{125.32}$$

et on en tire

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{1}{\mu}\left(\frac{d^2U_s}{dR^2}\right)_{R_0}}.$$

Remarquons que puisqu'il s'agit dans notre problème du mouvement relatif de deux noyaux, on doit entendre par μ la masse réduite des deux atomes hydrogènes; en désignant par m_H la masse de l'atome d'hydrogène on aura

$$\frac{1}{\mu} = \frac{2}{m_H}. \tag{125.33}$$

A l'aide de (125.32) nous pouvons calculer la fréquence ω_0 des oscillateurs moléculaires en déterminant la courbure $\frac{d^2U_s}{dR^2}$ au point R_0 de la courbe $U_s(R)$. Le troisième terme du développement (125.31) exprime la correction au défaut d'harmonicité.

Pour de grandes valeurs de l'énergie d'oscillation le rôle de cette correction ira en croissant. Si l'énergie d'oscillation E devenait plus grande que l'énergie $U_s(R)$ à l'infini (sur la fig. 94 on a posé $U_s(\infty) = 0$, de sorte qu'il s'agit de valeurs $E > 0$), la molécule cesserait d'osciller et se dissocierait. L'énergie de dissociation D serait égale selon la mécanique plastique à $-U_s(R_0)$.

Pour arriver à une valeur correcte de l'énergie de dissociation de la molécule, on doit tenir compte de ce que même se trouvant dans son état énergétique le plus bas, la molécule possède encore au zéro absolu une énergie d'oscillation $\frac{\hbar\omega_0}{2}$ qui est positive (cf. fig. 94). On doit donc déduire cette quantité de la valeur de l'énergie.

L'énergie D vaut donc

$$D = -U_s(R_0) - \frac{\hbar\omega_0}{2};$$

on arrive à calculer ainsi l'énergie de dissociation.

Les calculs que nous avons effectués permettent donc de déterminer: 1) la position d'équilibre R_0, 2) la fréquence des oscillations moléculaires, 3) l'énergie de dissociation D de la molécule H_2. On connaît les valeurs expérimentales de toutes ces quantités. R_0 figure dans la formule du moment d'inertie de la molécule $I = \mu R_0^2$ que l'on peut déterminer à partir des données spectroscopiques par la formule de Delandre (cf. (54.20)). Les données spectroscopiques permettent de déterminer aussi la fréquence oscillatoire ω_0. La valeur du travail de dissociation peut être déterminée aussi bien par des procédés chimiques que par des procédés optiques. Nous avons consigné dans le tableau 5 les résultats des calculs de Hilleraas [1]) et des données expérimentales. On constate un excellent accord de ces résultats qui apparaît d'autant plus remarquable si on remarque

Tableau 5

Données théoriques	Données expérimentales
$R_0 = 0{,}735 \cdot 10^{-8}$ cm	$0{,}753 \cdot 10^{-8}$ cm
$\omega_0 = 4280$ cm^{-1}	4390 cm^{-1}
$D = 4{,}37$ eV	4,38 eV

que les quantités R_0 et ω_0 dépendent fortement de la forme de la courbe $U_g(R)$. Remarquons encore que la précision atteinte dans les calculs de Hilleraas peut être encore améliorée. Le calcul théorique de la molécule H_2 basé sur le fait que cette molécule est constituée de deux protons et de deux électrons et ne faisant intervenir aucune constante arbitraire, constitua l'un des plus grands succès remporté par la mécanique quantique.

§ 126. De la nature des forces de liaison chimiques

On distingue en chimie deux sortes de liaisons assurant la formation de molécules: les liaisons ioniques (hétéropolaires) et les liaisons homopolaires. On se trouve en présence de liaisons ioniques chaque fois que l'on peut considérer la molécule comme une formation des ions positifs et négatifs (NaCl, par exemple). Lorsqu'il est impossible de subdiviser une molécule en ions on a affaire à une liaison homopolaire. Un exemple typique d'une liaison homopolaire est fourni par les molécules formées d'atomes identiques (H_2, par exemple).

L'élaboration de la théorie des liaisons ioniques a commencé avant que se développe la mécanique quantique. L'idée de base concernant la

[1]) On trouve les résultats d'autres calculs dans J. Slater, *Electronic Structure of Molecules*, N.Y., 1963.

nature des liaisons ioniques (de la valence) est la suivante: la valence hétéropolaire d'un élément est déterminée tout simplement par le nombre d'électrons dont il faut démunir un élément électropositif ou qu'il faut attacher à un élément électronégatif pour obtenir des ions ayant la même configuration électronique que celle du gaz rare le plus proche. Ainsi on doit enlever à l'atome Na un électron pour obtenir la couche électronique de Ne. A l'atome Cl on doit ajouter un électron pour arriver à la configuration électronique de Ar. Ainsi Na^+ et Cl^- sont pour ainsi dire des atomes de gaz rares portant des charges électriques.

Dans ces conditions le rôle fondamental dans la formation d'une liaison ionique revient à l'attraction coulombienne des ions de charges contraires, puisque les couches électroniques des gaz rares sont chimiquement inertes. Il est cependant bien connu que l'action des seules forces électrostatiques ne peut assurer l'établissement d'un équilibre stable. Par conséquent on doit faire intervenir, en plus de l'attraction coulombienne $-\frac{e^2}{r^2}$ des charges ioniques, une certaine force de répulsion active aux faibles distances. La théorie classique ne pouvait arriver à calculer ces formes de répulsion, mais leur introduction paraissait a priori justifiée, puisque les atomes de gaz inertes se repoussent mutuellement lorsqu'ils se trouvent à petite distance l'un de l'autre. On avait posé que ces forces de répulsion étaient de la forme $\frac{\alpha}{r^{m+1}}$, où α et m sont des constantes empiriques. De ce fait l'énergie potentielle totale de deux ions était de la forme [1])

$$U(r) = -\frac{e^2}{r} + \frac{a}{r^m}. \tag{126.1}$$

Les considérations de cette sorte permettaient d'aborder le problème des liaisons hétéropolaires, mais étaient impuissantes à élucider la nature des liaisons homopolaires. Aucune des tentatives entreprises pour calculer la molécule H_2 n'avait fourni de résultats satisfaisants. La raison de cet échec apparaît clairement de la théorie quantique de la molécule H_2 exposée ci-dessus.

Dans la formation de la molécule H_2 le rôle principal revient aux forces d'échange dont l'existence résulte du caractère même de la mécanique quantique. L'apparition de ces forces n'exige pas l'intervention d'un nouveau type d'interaction des particules puisqu'elles dérivent de la même interaction coulombienne des électrons dans la molécule H_2. Nous avons montré en outre que l'établissement d'une théorie correcte de la molécule H_2 implique la mise en œuvre du principe de Pauli, c'est-à-dire du principe d'indiscernabilité des particules. Tant que ces aspects du problème étaient inconnus il était impossible de résoudre le problème

[1]) La mécanique quantique définit une autre expression des forces de répulsion qui cadre mieux avec l'expérience.

de la structure même des molécules les plus simples et il a fallu attendre le développement de la mécanique quantique.

La résolution du problème de la molécule H_2 par les procédés de la mécanique quantique a constitué le point de départ d'une théorie quantique de la valence homopolaire. Il nous est impossible ici de traiter en détail cette question et on doit se contenter de quelques remarques. Pour la molécule H_2 nous avons obtenu deux états, l'un à spin parallèle et un autre à spins antiparallèles. La fig. 95 représente la répartition de la densité ρ de charge électrique pour ces deux états. La densité de charge en un point $\mathbf{r}$ se laisse calculer à partir de la fonction d'onde $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ à l'aide de la formule

$$\rho(\mathbf{r}) = -2e \int |\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2 \, dv'. \quad (126.2)$$

Dans le cas de spins parallèles $\Phi = \Phi_a$. Au point $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ la fonction $\Phi_a = 0$ (plan nodal). De ce fait la densité ρ passe par un minimum situé entre les atomes (fig. 95, *a*). Par contre dans l'état à spins antiparallèles $\Phi = \Phi_s$ il n'y a plus de plan nodal et les densités de charge des deux atomes sont pour ainsi dire confondues (fig. 95, *b*). Le fusionnement des

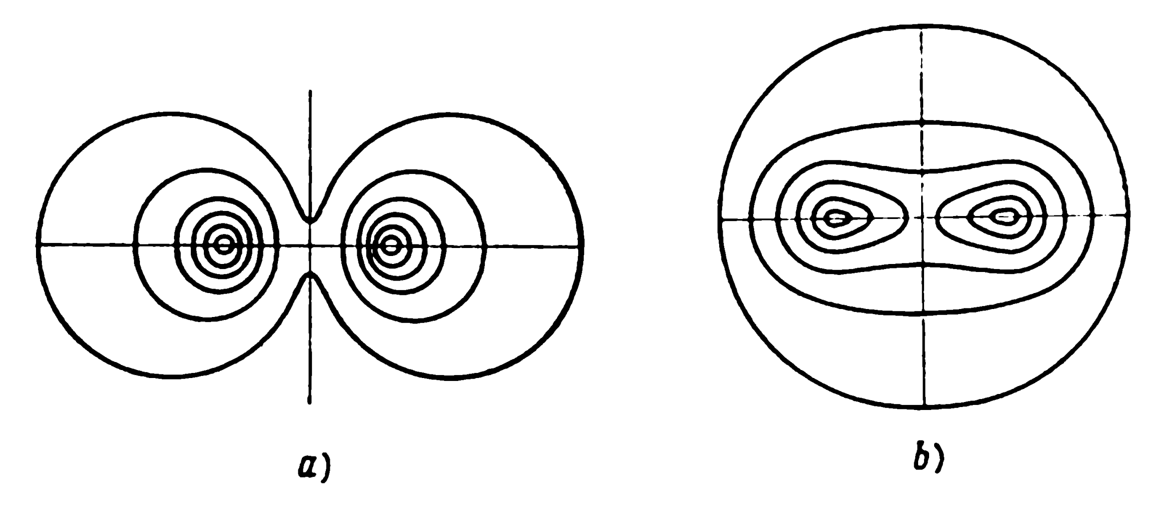


Fig. 95. Répartition de la densité de charge dans deux atomes $H(^3\Sigma)$ se repoussant mutuellement (*a*) et répartition de la densité de charge dans la molécule $H_2(^1\Sigma)$ (*b*).

densités (formation de la liaison homopolaire) est symbolisé par le trait de valence H—H. L'approximation d'un minimum de densité signifie qu'il n'y a pas de liaison homopolaire.

On démontre que les forces de la liaison homopolaire manifestent la propriété de saturation qui est caractéristique des forces de valence. Il est facile de voir que l'adjonction à la molécule H_2 d'un troisième atome H ne peut donner lieu à l'apparition de forces d'échange entre les électrons de la molécule et l'électron du troisième atome. Désignons par $\Phi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) S_a(s_1, s_2)$ la fonction d'onde des électrons de la molécule (des atomes *a* et *b*) et par $\psi_c(\mathbf{r}_3) S_{1/2}(s_3)$ la fonction d'onde du troisième atome *c*.

Posons que le spin du troisième électron est orienté le long de OZ. (On peut tout aussi bien prendre l'orientation inverse.) Ce qui importe c'est que le spin du troisième électron est orienté en sens inverse de celui du spin de l'un des électrons de la molécule. Pour obtenir la fonction de tout le système on doit former à l'aide de $\Phi_s S_a$ et $\psi_c S_{1/2}$ une fonction antisymétrique par rapport aux particules (prise en compte du principe de Pauli). La seule fonction que l'on peut bâtir à partir de $\Phi_s S_a$ et $\psi_c S_{1/2}$ est la fonction antisymétrique

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, s_1, s_2, s_3) = \frac{1}{\sqrt{3}} [\Phi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_c(\mathbf{r}_3) S_a(s_1, s_2) S_{1/2}(s_3) + \Phi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) \psi_c(\mathbf{r}_2) S_a(s_1, s_3) S_{1/2}(s_{1/2}) + \Phi_s(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \psi_c(\mathbf{r}_1) S_a(s_2, s_3) S_{1/2}(s_1)]. \quad (126.3)$$

D'après (121.13) les fonctions $S_a(s_1, s_2)$ sont de la forme

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{S_{1/2}(s_1) S_{-1/2}(s_2) - S_{1/2}(s_2) S_{-1/2}(s_1)\}.$$

Compte tenu de l'orthogonalité et de la normation des fonctions de spin $S_\alpha(s)$ $\left(\alpha = \pm\frac{1}{2}\right)$ (cf. (60.7)), il est facile de se rendre compte de ce que les trois fonctions de spin figurant dans la superposition (126.3) sont orthogonales entre elles. Par conséquent si nous prenons $|\Phi|^2$ et en déterminons la somme pour toutes les valeurs $\left(\pm\frac{h}{2}\right)$ des trois spins, nous obtenons la probabilité $w(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ de présence des électrons à proximité des points $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$, $\mathbf{r}_3$:

$$w(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \sum_{s_1, s_2, s_3} |\Phi|^2 = \frac{1}{3} [|\Phi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 |\psi_c(\mathbf{r}_3)|^2 + |\Phi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3)|^2 |\psi_c(\mathbf{r}_2)|^2 + |\Phi_s(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)|^2 |\psi_c(\mathbf{r}_1)|^2]. \quad (126.4)$$

Avec les notations utilisées dans le paragraphe précédent la densité de charge de l'électron appartenant à l'atome a sera ρ_a, celle de l'atome appartenant à l'atome b sera ρ_b et pour le troisième on aura ρ_c; nous désignerons par ρ_{ab} la densité d'échange. Utilisant alors les expressions (125.24'), (125.11), (125.11') de Φ_s nous pouvons écrire la probabilité d'occurrence de la configuration électronique que nous venons d'obtenir sous la forme

$$w(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \frac{1}{3} \{[\rho_a(r_1) \rho_b(r_2) + 2\rho_{ab}(r_1) \rho_{ab}(r_2) + \rho_a(r_2) \rho_b(r_1)] \rho_c(r_3) + [\rho_a(r_1) \rho_b(r_3) + 2\rho_{ab}(r_1) \rho_{ab}(r_3) + \rho_a(r_3) \rho_b(r_1)] \rho_c(r_2) + [\rho_a(r_2) \rho_b(r_3) + 2\rho_{ab}(r_2) \rho_{ab}(r_3) + \rho_a(r_3) \rho_b(r_2)] \rho_c(r_1)\}. \quad (126.5)$$

où

$$\rho_a(r_1) = -e\psi_a^2(r_{1a}), \quad \rho_b(r_1) = -e\psi_b^2(r_{1b}), \; \rho_c(r_1) = -e\psi_c^2(r_{1c}) \quad (126.6)$$

et

$$\rho_{ab}(r_1) = -e\,\psi_a(r_{1a})\,\psi_b(r_{1b}). \quad (126.6')$$

Il ressort de cette expression que pour le troisième atome c il ne peut y avoir de densité d'échange (de type ρ_{ac} ou ρ_{bc}) et qu'il n'y a donc aucune force d'échange avec les atomes a et b constituant la molécule. L'interaction coulombienne subsiste toujours, de sorte que le troisième atome sera soumis à une force de répulsion. Ces considérations démontrent la propriété de saturation des forces d'échange et la légitimité d'utiliser le trait de valence pour signifier le fusionnement de la densité de charge électrique des deux atomes.

Notons qu'il n'y a pas de délimitation rigoureuse entre les liaisons ioniques et les liaisons homopolaires; ce sont tout simplement deux cas limites. Dans une liaison typiquement homopolaire la répartition de la charge est symétrique par rapport aux deux atomes. Si les atomes sont d'espèces différentes, la répartition n'est pas symétrique. Si enfin la répartition de la charge est fortement asymétrique et que la charge des électrons est concentrée de préférence auprès de l'un des atomes, nous aboutissons à une liaison ionique.

§127. Forces de dispersion intermoléculaires

Nous avons examiné ci-dessus les forces de valence. Ces forces étant liées à l'orientation des spins électroniques sont des forces saturées. Cependant elles sont actives à courte distance. Ces forces dépendent du degré de recouvrement mutuel des densités électroniques appartenant aux atomes apariés. Or comme la densité électronique décroît exponentiellement à mesure que croît la distance au centre de l'atome, les forces de valence décroissent suivant une loi exponentielle à mesure qu'augmente la distance de séparation des atomes.

En dehors de ces forces de valence il existe d'autres forces d'attraction qui agissent entre les atomes et les molécules. Ce sont les *forces de dispersion intermoléculaires* ou *forces de Van der Waals*. Une propriété remarquable de ces forces est qu'elles se manifestent entre des systèmes électriquement neutres et entre des systèmes ne possédant pas de moment électrique. Elles se manifestent par exemple entre des atomes He où la répartition des charges électriques présente une symétrie sphérique, ce qui implique que ces atomes ne présentent aucun moment électrique, qu'il soit dipolaire, quadrupolaire ou d'ordre plus élevé. Une autre particularité importante de ces forces est qu'elles sont indépendantes de la température. Ces forces sont également de nature quantique.

On arrive à calculer les forces de Van der Waals en considérant les interactions entre des atomes se trouvant à une distance suffisamment grande l'un de l'autre. Lorsque la distance de séparation des atomes est grande, le calcul de première approximation de la théorie de perturbation des forces de valence conduit à la conclusion qu'elles sont très petites. Or il n'est pas admissible d'ignorer à ces distances de séparation la deuxième approximation tenant compte de la déformation des couches électroniques des atomes. Cela tient à ce que les corrections à l'énergie d'interaction des atomes que l'on calcule dans la deuxième approximation décroissent à mesure qu'augmente la distance R de séparation des atomes proportionnellement à $\frac{1}{R^6}$, tandis que la décroissance de l'énergie des forces de valence obéit à une loi en $e^{-\frac{2R}{a}}$. Pour les grandes valeurs de R la deuxième approximation est plus grande que la première.

Les forces de Van der Waals peuvent être calculées en effectuant pour R grand le calcul de l'énergie en deuxième approximation. Nous ne reproduisons pas ces calculs mais nous voulons dégager l'idée de base de la théorie quantique des forces de Van der Waals en considérant un exemple suffisamment simple pour effectuer un calcul exact. Au lieu d'atomes réels nous considérerons deux oscillateurs unidimensionnels de fréquence propre ω_0 (on utilise ce modèle d'atomes dans la théorie classique de la dispersion). Désignons par x_1 la coordonnée et par p_1 l'impulsion de l'électron d'un premier atome, et par x_2 et p_2 la coordonnée et l'impulsion d'un électron appartenant à un second atome. Soit R la distance entre ces « atomes ». Le moment électrique du premier atome est ex_1 et celui du second ex_2. Si la distance R entre les atomes est suffisamment grande, leur énergie d'interaction peut être représentée comme une énergie d'interaction de deux dipôles de moments ex_1 et ex_2. Cette énergie vaut

$$W = \frac{ex_1 \cdot ex_2}{R^3} = \frac{e^2}{R^3} x_1 x_2. \qquad (127.1)$$

Si les oscillateurs sont au repos $x_1 = x_2 = 0$ et leurs moments dipolaires sont nuls. Comme les atomes sont électriquement neutres, il ne peut y avoir entre eux aucune interaction.

D'après la théorie classique une interaction ne devient possible que si les oscillateurs oscillent. Sans entrer dans les calculs de ce type d'interaction on peut prévoir que son intensité doit dépendre de la température T. Cela résulte de ce que pour $T = 0$ K il n'y a pas d'oscillation et $x_1 = x_2 = 0$. Il en va tout autrement en mécanique quantique. Même au zéro absolu des températures il y a des oscillations, ce qui implique que l'énergie moyenne d'interaction de nos oscillateurs n'est pas nulle.

Pour le calcul de cette énergie nous reprendrons les résultats du § 109 où on avait considéré précisément l'interaction de deux oscillateurs unidimensionnels de fréquence ω_0 et de masse μ qui est le cas qui nous

occupe maintenant. On y avait postulé que l'énergie d'interaction des oscillateurs devait être de la forme $\lambda x_1 x_2$ (cf. (109.1)). Dans le cas actuel l'énergie d'interaction des oscillateurs est donnée par la formule (127.1). Si nous posons dans les formules du § 109

$$\lambda = \frac{e^2}{R^3}, \tag{127.2}$$

nous pourrons utiliser tous les acquis de ce paragraphe. En ce moment nous voulons déterminer la valeur minimum au zéro absolu de l'énergie de nos oscillateurs. Cette énergie est égale à

$$E_0 = \frac{\hbar\omega_1}{2} + \frac{\hbar\omega_2}{2} = \frac{\hbar}{2}(\omega_1 + \omega_2), \tag{127.3}$$

ω_1 et ω_2 sont déterminés par la formule (109.5)

$$\omega_1^2 = \omega_0^2 + \frac{\lambda}{\mu}, \quad \omega_2^2 = \omega_0^2 - \frac{\lambda}{\mu}.$$

En admettant que $\omega_0^2 \gg \frac{\lambda}{\mu}$ nous en tirons

$$\omega_1 = \omega_0\left[1 + \frac{\lambda}{2\mu\omega_0^2} - \frac{1}{8}\left(\frac{\lambda}{\mu\omega_0^2}\right)^2 + \ldots\right],$$

$$\omega_2 = \omega_0\left[1 - \frac{\lambda}{2\mu\omega_0^2} - \frac{1}{8}\left(\frac{\lambda}{\mu\omega_0^2}\right)^2 + \ldots\right]$$

et par conséquent

$$\omega_1 + \omega_2 = 2\omega_0 - \frac{1}{4}\frac{\lambda^2}{\mu^2\omega_0^3}. \tag{127.4}$$

Puisque dans le cas présent λ est défini par (127.2) on tire de (127.3) et (127.4) l'énergie au point zéro de deux oscillateurs en interaction dipolaire

$$E_0(R) = \hbar\omega_0 - \frac{\hbar}{8}\frac{e^4}{\mu^2\omega_0^3}\frac{1}{R^6} + \ldots \tag{127.5}$$

On voit que l'énergie au point zéro dépend de la distance R entre les oscillateurs — « atomes » et par conséquent elle joue le rôle d'énergie potentielle d'interaction de ces « atomes ».

En rejetant la constante additive $\hbar\omega_0$ qui ne joue aucun rôle, cette énergie potentielle est définie par

$$U(R) = -\frac{\hbar}{8}\frac{e^4}{\mu^2\omega_0^3}\frac{1}{R^6}. \tag{127.6}$$

Nous voyons que cette énergie est déterminée par des forces d'attraction (signe « — » !). On peut assimiler ces forces aux forces de Van der Waals de nos atomes idéalisés. Le caractère quantique de ces forces se révèle aussitôt en remarquant qu'avec $\hbar = 0$ $U = 0$, ce qui signifie que dans le cas limite de la mécanique classique ces forces disparaissent.

Ainsi *les forces d'attraction de Van der Waals résultent de la diminution de l'énergie résiduelle au zéro absolu lorsqu'on rapproche les oscillateurs.* Nous pouvons remanier la formule (127.6) en y introduisant le coefficient de polarisabilité atomique β dans un champ continu. Nous savons que selon la théorie de dispersion le coefficient de polarisabilité atomique d'un oscillateur de masse μ et de fréquence ω_0 (§ 92) est égal à [1]:

$$\beta = \frac{e^2}{\mu} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2};$$

en posant dans cette formule $\omega = 0$, on obtient le coefficient de polarisabilité dans un champ continu

$$\beta = \frac{e^2}{\mu\omega_0^2}. \tag{127.7}$$

En substituant cette expression dans les formules de l'énergie potentielle des forces de Van der Waals (127.6) on trouve

$$U(R) = -\frac{\varepsilon}{8} \beta^2 \frac{1}{R^6}, \tag{127.8}$$

avec

$$\varepsilon = \hbar\omega_0 \tag{127.9}$$

cette dernière quantité est la différence d'énergie entre les niveaux quantiques de l'oscillateur. C'est parce que la formule définissant les forces de Van der Waals renferme le coefficient de polarisabilité qui provient de la théorie de dispersion, qu'on appelle depuis peu ces forces forces de dispersion.

Les calculs de deuxième approximation qui sont effectués pour des atomes réels fournissent essentiellement les mêmes résultats que ci-dessus (127.8) pour le modèle d'atomes constitués par des oscillateurs linéaires. Pour des atomes réels la formule quantique de l'énergie potentielle des forces de Van der Waals est

$$U(R) = -k \frac{I\beta^2}{R^6}, \tag{127.10}$$

où β est la polarisabilité des atomes dans un champ continu, I — le potentiel d'ionisation de l'atome et k est une constante numérique de l'ordre de 1. Cette formule exprimant les interactions de Van der Waals est en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus par étude des écarts à la loi de Clapeyron pour des gaz [2]).

[1]) Ceci est une formule classique; la formule quantique (92.5′) pour un oscillateur mène au même résultat et nous proposons au lecteur de s'en rendre compte en faisant les calculs à l'aide de la matrice x_{nk} des coordonnées de l'oscillateur et de la formule (92.25).

[2]) Voir, par exemple, M. Volkenstein, *Structure et propriétés physiques des molécules*, M., 1955 (en russe).

§ 128. Rôle des spins nucléaires dans les molécules biatomiques

Les noyaux atomiques possèdent un spin et un moment magnétique [1]). De ce fait la fonction d'onde des noyaux dépend non seulement de leurs coordonnées, mais aussi de leurs spins s_{z1}, s_{z2}. En utilisant les coordonnées relatives $\mathbf{r}_{12}$ des noyaux (exprimées en coordonnées sphériques r, θ, φ) et en négligeant les interactions de leurs moments magnétiques avec leurs mouvements, nous écrirons la fonction d'onde des noyaux sous la forme

$$\Psi(\mathbf{r}_{12}, s_{z1}, s_{z2}) = R_{nl}(r) P_l(\cos\theta) S(s_{z1}, s_{z2}). \qquad (128.1)$$

La fonction $R_{nl}(r)$ décrit les oscillations des noyaux, la fonction P_l leur rotation (nous posons que le nombre quantique $m = 0$, puisque l'orientation spatiale de la molécule nous importe peu) et enfin la fonction S caractérise l'état de spin des noyaux. Dans le cas où on a affaire aux mêmes noyaux (mêmes isotopes) selon le principe d'identité des particules, la fonction Ψ doit être ou symétrique ou antisymétrique selon que les noyaux ont un spin entier ou demi-entier.

Pour fixer les idées, considérons le cas de spins demi-entiers, qui se réalise dans la molécule H_2 dont les deux noyaux sont des protons. Dans ce cas la fonction Ψ doit être antisymétrique par rapport à une permutation des protons.

Une permutation des protons correspond à une inversion des coordonnées relatives $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. Lors de cette inversion le signe de la fonction $R_{nl}(r)$ ne change pas. La parité d'un état suivant les coordonnées des particules dépend du nombre orbital l (cf. §§ 25, 107). Les niveaux d'énergie d'une molécule de l pair sont appelés termes pairs, et dans le cas de l impair, les niveaux sont appelés termes impairs.

Puisque la fonction générale Ψ est antisymétrique, la parité des termes dépend de l'orientation relative des spins des molécules. Examinons les deux cas d'orientations.

1) Les spins des noyaux sont parallèles. $S = S_s$ est alors une fonction symétrique des spins et de ce fait la fonction P_l doit être impaire. Par conséquent la molécule H_2 dont les spins nucléaires sont parallèles (« orthohydrogène ») doit avoir un nombre orbital l impair. En particulier son état inférieur correspond à un état de rotation avec $l = 1$.

2) Les spins nucléaires sont antiparallèles. $S = S_a$ est alors une fonction de spin antisymétrique et la fonction P_l doit donc être paire. De ce fait la molécule H_2 à spins nucléaires antiparallèles (« parahydrogène ») ne peut avoir qu'un nombre orbital l pair. L'état inférieur est $l = 0$.

Nous voyons ainsi qu'en vertu du principe de Pauli les spins nucléaires peuvent avoir une influence importante bien qu'indirecte sur le mouvement orbital des noyaux dans la molécule. Cette influence se manifeste

[1]) Le moment magnétique des noyaux est de l'ordre de grandeur du magnéton nucléaire de Bohr (cf. § 63), qui est 1842 fois plus petit que le magnéton de Bohr.

de façon remarquable dans l'alternance des intensités dans les spectres rotatoires des molécules [1]) ainsi que dans leur capacité thermique. Considérons de plus près l'influence des spins nucléaires sur la capacité thermique. Supposons que l'on ait atteint l'équilibre thermique à une température tellement basse que le mouvement de rotation des molécules en soit bloqué (cf. § 54). L'hydrogène se trouve alors à l'état « para » ($l = 0$). Si maintenant on commence à élever la température de cet hydrogène, la probabilité d'un changement dans l'orientation des spins nucléaires lors des collisions des molécules sera très petite (vu la faible interaction de ces spins avec le moment magnétique des noyaux). Aussi malgré les collisions, l'hydrogène conservera son état « para » et la capacité thermique rotatoire sera déterminée par les transitions $l = 0 \to l = 2 \to l = 4, \ldots$

Mais si on maintient l'hydrogène à la température de réchauffement pendant une assez longue durée (plusieurs jours) les spins nucléaires ont le temps de se réarranger, et à côté du parahydrogène apparaît alors l'orthohydrogène. Des transitions telles que $l = 1 \to l = 3 \to l = 5, \ldots$ deviennent alors possibles, et comme les variations de l'énergie rotatoire $\Delta E = \frac{\hbar^2}{2I}\left[\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - \left(l' + \frac{1}{2}\right)^2\right]$ sont différentes pour les valeurs paires et impaires de l, les capacités thermiques de l'hydrogène « para » et « ortho » sont différentes. En conséquence le lent processus d'établissement d'un équilibre entre le para- et l'orthohydrogène doit s'accompagner d'une variation de la capacité thermique de l'hydrogène.

A l'équilibre le nombre de molécules d'orthohydrogène est trois fois plus grand que le nombre de molécules « para » (parce qu'on a trois fonctions symétriques S_s pour les spins parallèles et une seule fonction S_a pour les spins antiparallèles (cf. § 121)). Par suite l'hydrogène normal est un mélange 3:1 d'ortho- et de parahydrogène.

Cet extraordinaire effet de variation de la capacité thermique de l'hydrogène trouve en mécanique quantique non seulement une interprétation qualitative, mais peut être calculé en fournissant des résultats conformes à l'expérience [2]).

---

[1]) Au sujet de l'alternance des intensités dans les spectres moléculaires voir V. Kondratiev, *Structure des atomes et des molécules*, M., 1959 (en russe).

[2]) Voir L. Landau, E. Lifschitz, *Physique statistique*, M., 1976, § 48 (en russe).

CHAPITRE XXIII

PHÉNOMÈNES MAGNÉTIQUES

§ 129. Paramagnétisme et diamagnétisme des atomes

Dans le domaine des phénomènes magnétiques le problème le plus important et à la fois le plus simple que doit résoudre la mécanique quantique est le calcul des moments magnétiques d'atomes placés dans un champ magnétique extérieur. Utilisant un procédé élémentaire nous avons déjà calculé au § 53 le moment magnétique créé dans un atome par les courants orbitaux. Considérons maintenant les méthodes générales.

Les opérateurs des projections du moment magnétique sont définis le plus généralement comme étant les dérivées (changées de signe) de l'opérateur de l'énergie totale (plus précisément du hamiltonien) par rapport aux projections du champ magnétique

$$\hat{\mathfrak{M}}_x = -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathcal{H}_x}, \quad \hat{\mathfrak{M}}_y = -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathcal{H}_y}, \quad \hat{\mathfrak{M}}_z = -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathcal{H}_z}. \qquad (129.1)$$

Pour un seul électron le hamiltonien $\hat{H}$ décrivant son mouvement dans un champ magnétique est de la forme

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}\left(\hat{P} + \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 + U(r) + \frac{e}{\mu c}(\hat{\mathbf{s}}\,\mathcal{H}) \qquad (129.2)$$

(on met le signe « + » devant le potentiel vecteur **A** parce que la charge de l'électron est posée égale à $-e$). Orientons l'axe OZ suivant la direction du champ magnétique et exprimons le potentiel vecteur par

$$A_x = -\frac{\mathcal{H}}{2}x, \quad A_y = \frac{\mathcal{H}}{2}x, \quad A_z = 0. \qquad (129.3)$$

En différentiant $\hat{H}$ par rapport à $\mathcal{H}_z$ nous trouvons

$$\mathfrak{M}_z = -\frac{e}{2\mu c}\left[\left(\hat{P}_y + \frac{e}{c}A_y\right)x - \left(\hat{P}_x + \frac{e}{c}A_x\right)y\right] - \frac{e}{\mu c}\hat{s}_z. \qquad (129.4)$$

L'opérateur entre crochets est l'opérateur de la projection sur OZ du moment cinétique réel[1]). $\hat{P}_y x - \hat{P}_x y$ est l'opérateur de la projection

[1]) Nous rappelons que dans un champ magnétique l'opérateur vitesse est non pas $\frac{1}{\mu}\hat{P}$, mais $\frac{1}{\mu}\left(\hat{P} + \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)$.

sur OZ du moment cinétique généralisé M_z. A l'aide de (129.3) nous pouvons mettre (129.4) sous la forme

$$\hat{\mathfrak{M}}_z = -\frac{e}{2\mu c}\left(\hat{M}_z + 2\hat{s}_z\right) - \frac{e^2\mathcal{H}}{4\mu c^2}(x^2 + y^2) =$$

$$= -\frac{e}{2\mu c}(\hat{J}_z + \hat{s}_z) - \frac{e^2\mathcal{H}}{4\mu c^2}(x^2 + y^2). \qquad (129.5)$$

Nous voyons que l'opérateur est constitué de deux parties, l'une indépendante du champ magnétique et l'autre qui en dépend. Examinons-les l'une après l'autre. La première partie de l'opérateur

$$\hat{\mathfrak{M}}'_z = -\frac{e}{2\mu c}(\hat{J}_z + \hat{s}_z) \qquad (129.6)$$

a les mêmes valeurs propres que celles que nous avons déjà déterminées lors de l'étude de l'effet Zeeman. En effet l'énergie de perturbation en présence d'un champ magnétique est $W = -(\mathcal{H}\mathfrak{M}'_z)$. Les valeurs propres de l'opérateur $\hat{W}$ sont différentes selon que l'on a affaire à des champs magnétiques d'intensités grandes (effet Zeeman normal) ou faibles (effet Zeeman complexe). Dans ce dernier cas les valeurs propres de $\hat{W}$ sont données par la formule (74.23). Ces valeurs propres diffèrent des valeurs propres de $\hat{\mathfrak{M}}_z$ par le facteur $-\mathcal{H}$. On tire de (74.23)

$$\mathfrak{M}'_z = -\frac{\hbar e}{2\mu c}m_j\left[1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + l_s(l_s+1)}{2j(j+1)}\right], \qquad (129.7)$$

où m_j est le nombre magnétique, j le nombre caractérisant le moment cinétique total, l caractérise le moment orbital et l_s le moment de spin. L'énergie potentielle de ce moment dans un champ magnétique extérieur est précisément égale à W; elle peut être aussi bien positive que négative selon la valeur de $m_j = \pm\frac{1}{2}, \quad \pm\frac{3}{2}, \ldots, \quad \pm j$.

A l'état d'équilibre thermodynamique ce sont les valeurs négatives de W qui seront prépondérantes et $\mathfrak{M}'_z$ sera donc positif. Le résultat en est que le moment moyen est orienté le long du champ, ce qui correspond au p a r a m a g n é t i s m e. Il est important de noter que $\mathfrak{M}'_z$ ne peut être nul; il en résulte que *les atomes à un seul électron sont toujours paramagnétiques.*

Le deuxième terme de (129.5)

$$\mathfrak{M}''_z = -\frac{e^2\mathcal{H}}{4\mu c^2}(x^2 + y^2) \qquad (129.8)$$

représente un moment magnétique qui est toujours orienté à l'encontre du champ et qui détermine donc le d i a m a g n é t i s m e. Ce moment ne peut jamais être nul puisque $x^2 + y^2 > 0$, et par conséquent l'effet diamagnétique se manifeste dans tous les atomes. Il est facile de voir

que le moment $\mathfrak{M}''_z$ est toujours plus petit que le moment $\mathfrak{M}'_z$ et on peut donc négliger le premier devant le second. En effet $\mathfrak{M}'_z$ est de l'ordre de grandeur du magnéton $\frac{eh}{2\mu c}$, tandis que $\mathfrak{M}''_z \approx \frac{e^2\mathcal{H}}{2\mu c^2} a^2$, a étant la dimension de l'atome. $\mathfrak{M}'_z \gg \mathfrak{M}''_z$ pour toutes les valeurs de $\mathcal{H}$ satisfaisant à l'inégalité:

$$\mathcal{H} \ll \frac{e}{a^2} \frac{hc}{e^2} = 137 \frac{e}{a^2}. \qquad (129.9)$$

Toutes les intensités de champ magnétique pratiquement réalisables satisfont à cette condition.

Dans le cas où le nombre d'électrons d'un atome est *pair*, le moment cinétique total peut devenir nul. Sera également nul le moment magnétique $\mathfrak{M}'_z$ déterminant le paramagnétisme. Un tel atome sera donc *diamagnétique*. Nous savons par exemple que le moment orbital d'un atome He à l'état normal est nul et les moments de spins se compensent mutuellement étant orientés en sens opposés. Par conséquent $\mathfrak{M}'_z = 0$. L'hélium doit donc être diamagnétique, comme c'est le cas effectivement. La susceptibilité diamagnétique de l'hélium peut être calculée en remarquant que le moment $\mathfrak{M}''_z$ de deux électrons est égal à

$$\mathfrak{M}''_z = -\frac{e^2\mathcal{H}}{4\mu c^2} \{\overline{x_1^2 + y_1^2 + x_2^2 + y_2^2}\}. \qquad (129.10)$$

Par suite de la symétrie sphérique de l'état fondamental de l'hélium, ainsi que par suite de la disposition symétrique des électrons, les valeurs moyennes $\overline{x_1^2}$, $\overline{y_1^2}$, $\overline{x_2^2}$ et $\overline{y_2^2}$ sont toutes égales à $\frac{\overline{r^2}}{3}$, $\overline{r^2}$ étant la valeur moyenne du carré du rayon vecteur. Par conséquent

$$\mathfrak{M}''_z = -\frac{e^2\mathcal{H}}{4\mu c^2} \frac{4}{3} \overline{r^2}.$$

La susceptibilité diamagnétique par atome est égale à

$$\chi = \frac{\partial \mathfrak{M}''_z}{\partial \mathcal{H}} = -\frac{e^2}{3\mu c^2} \overline{r^2}. \qquad (129.11)$$

Connaissant les fonctions d'onde (122.23) des électrons de l'atome hélium on peut calculer la valeur moyenne $\overline{r^2}$ et obtenir ainsi la valeur numérique de la susceptibilité magnétique.

Le calcul de χ à l'aide des fonctions d'onde des électrons d'un atome He fournit la valeur suivante $\chi = -1{,}87 \cdot 10^{-6}$. La valeur expérimentale est $\chi = -1{,}88 \cdot 10^{-6}$. Notons que la formule (129.8) définissant le moment diamagnétique coïncide avec la formule de la théorie électronique classique [1]). Cependant ce n'est que la mécanique quantique qui permet de calculer $\overline{x^2 + y^2}$ en partant des constantes caractérisant l'atome.

[1]) Voir I. Tamm, *Fundamentals of the Theory of Electricity*, Mir Publishers, Moscow, 1979 (traduit du russe).

Dans le cas d'un atome à plusieurs électrons, on obtiendra en nous appuyant sur les résultats du § 105 (formule (105.33)), au lieu de (129.7) l'expression suivante

$$\mathfrak{M}'_z = -\frac{he}{2\mu c} m_J \left[1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{J(J+1)}\right], \qquad (129.12)$$

où J est le nombre déterminant le moment cinétique total de tous les électrons, L est le nombre caractérisant le moment orbital total et S le nombre caractérisant le moment de spin total; $|m_J| \leqslant J$ et détermine la projection du moment total sur la direction du champ magnétique. Si $J = 0$, ce qui n'est possible que pour des atomes ayant un nombre pair d'électrons, $\mathfrak{M}'_z = 0$ et ses atomes seront diamagnétiques avec

$$\mathfrak{M}''_z = -\frac{e^2 \mathcal{H}}{4\mu c^2} \sum_{k=1}^{N} \overline{(x_k^2 + y_k^2)}, \qquad (129.13)$$

N étant le nombre d'électrons. Si $J \neq 0$ on peut négliger $\mathfrak{M}''_z$ devant $\mathfrak{M}'_z$. Les atomes pour lesquels $J \neq 0$ seront paramagnétiques.

§ 130. Ferromagnétisme

Pendant longtemps l'origine de l'aimantation rémanente des corps ferromagnétiques est restée mystérieuse. Il est bien connu que cet effet consiste en ce que les corps ferromagnétiques peuvent rester aimantés mêmes en l'absence de tout champ extérieur $\mathcal{H}$. Pour expliquer les propriétés des corps ferromagnétiques Weiss a développé une théorie qui attribuait l'aimantation rémanente à l'existence d'un champ magnétique interne $\mathcal{H}_i$ qui oriente des aimants élémentaires même en l'absence d'un champ extérieur. La théorie permettait de décrire un grand nombre de propriétés des corps ferromagnétiques, mais laissait inexpliquée l'origine du champ interne $\mathcal{H}_i$.

Pour mettre la théorie de Weiss en accord avec l'expérience on devait admettre que l'intensité du champ interne était énorme atteignant 10^6 Œ. Les expériences directes montrent qu'un champ d'une telle intensité n'existe pas à l'intérieur des corps ferromagnétiques [1]). Heisenberg a réussi à démontrer que les forces qui orientent les aimants élémentaires sont des forces d'échange, et il a élucidé aussi l'origine mystérieuse du champ de Weiss. Heisenberg suppose, en accord avec les résultats des expériences d'Einstein et de Haas (cf. § 58) que l'aimantation des corps ferromagnétiques est déterminée non par le mouvement orbital des électrons, mais par le moment magnétique de spin. En outre le ferromagnétisme devrait être attribué non pas aux électrons de valence (« électrons de conduction ») mais aux électrons des couches internes incomplètes des atomes des corps ferromagnétiques (consulter le tableau 4 pour la répartition des électrons dans Fe, Ni et Co).

---

[1]) Dorfman faisait passer un faisceau d'électrons rapides à travers une mince feuille ferromagnétique. Un champ de 10^6 Œ devrait provoquer une déviation de la trajectoire des électrons, effet qui n'a pas été observé.

Nous admettrons pour simplifier que chacun des atomes constituant le cristal ne possède qu'un seul électron et que ses interactions avec les atomes avoisinants sont faibles. Dans ces conditions on peut admettre que la fonction d'onde de tous les électrons (en nombre N) responsables du ferromagnétisme, correspond à un système d'électrons sans interactions les uns avec les autres.

Pour choisir une numérotation convenable des états nous remarquerons que les positions des centres des atomes (nœuds du réseau cristallin) sont déterminées par le vecteur

$$\mathbf{r} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \tag{130.1}$$

où n_1, n_2, n_3 sont des nombres entiers et $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ et $\mathbf{a}_3$ les vecteurs de base du réseau. La position de chaque atome est donc définie par trois nombres n_1, n_2, n_3. Pour simplifier les écritures nous désignerons ces trois nombres par un seul symbole n que nous appellerons numéro de l'atome. Soit

$$\Phi_n (\mathbf{r}_k, s_{zk}) = \psi_n (\mathbf{r}_k) S_\alpha (s_{zk}),$$

la fonction d'onde du k-ième électron appartenant au n-ième atome; S_α est la fonction de spin.

Puisque nous négligeons les interactions avec les atomes avoisinants, la fonction d'onde du cristal tout entier doit se présenter comme une combinaison asymétrique des produits des fonctions Φ_n de la forme (117.6′) des différents électrons. En fixant la valeur de l'indice α $(+1/2$ ou $-1/2)$ des fonctions S_α on fixe une répartition donnée des spins des atomes du cristal (le spin est orienté soit le long de l'axe OZ, soit en sens opposé). Si les spins de tous les électrons sont orientés en même sens, le long de OZ par exemple, nous arrivons à l'aimantation à saturation (maximum d'aimantation). Considérons un état où tous les spins sauf un sont orientés le long de OZ, et un spin est orienté en sens opposé. Supposons que ce spin appartienne à l'atome numéro l. D'après ce que nous venons de dire la fonction d'onde Ψ de tous les N électrons doit être de la forme

$$\Psi_l = \sum_P (\pm 1) \hat{P}\, \psi_1 (\mathbf{r}_1) S_{+1/2} (s_{z1}) \psi_2 (\mathbf{r}_2) S_{+1/2} (s_{z2}) \ldots$$
$$\ldots \psi_l (\mathbf{r}_l) S_{-1/2} (s_{zl}) \ldots \psi_N (\mathbf{r}_N) S_{+1/2} (s_{zN}). \tag{130.2}$$

Tenons compte maintenant de l'interaction des électrons avec les atomes voisins et appliquons pour cela la théorie de perturbation. Nous avons affaire à un cas de dégénérescence, puisque l'électron dont le spin est orienté en sens opposé à l'axe OZ peut appartenir à n'importe quel atome. Pour l'approximation d'ordre zéro la fonction convenable sera une superposition linéaire des Ψ_l:

$$\Psi = \sum_{l'=1}^{N} a_{l'} \Psi_{l'}. \tag{130.3}$$

Nous devons déterminer les amplitudes des $a_{l'}$ et pour cela nous remarquons que l'opérateur de l'énergie totale $\hat{H}$ des électrons est

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \sum_{n>m=1}^{N} \frac{e^2}{r_{nm}} + \sum_{n>m=1}^{N} U_n(r_m), \tag{130.4}$$

$$\hat{H}^0 = \sum_{n=1}^{n} \hat{H}_n(r_n), \quad \hat{H}_n(r_n) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_n^2 + U_n(r_n), \tag{130.5}$$

$\hat{H}_n$ est l'opérateur de l'énergie totale du n-ième électron appartenant à l'atome numéro n, $\frac{e^2}{r_{nm}}$ est l'énergie d'interaction des m-ième et n-ième électrons, $U_n(r_m)$ est l'énergie d'interaction du m-ième électron avec le n-ième ion ($n \neq m$). Nous considérerons tous les termes figurant dans l'expression de $\hat{H}$, sauf $\hat{H}^0$, comme des perturbations. En substituant dans l'équation des Schrödinger $\hat{H}\Psi = E\Psi$ la fonction approchée (130.3) de Ψ et en tenant compte de ce que

$$\hat{H}_n(\mathbf{r}_n)\,\psi_n(\mathbf{r}_n) = E_0\psi_n(\mathbf{r}_n), \tag{130.6}$$

(E_0 est l'énergie de l'électron dans l'atome), nous obtenons

$$NE_0\sum_{l'} a_{l'}\Psi_{l'} + \left[\sum_{n>m=1}^{N}\left(\frac{e^2}{r_{mn}} + U_n(r_m)\right)\right]\sum_{l'} a_{l'}\Psi_{l'} = \\ = E\sum_{l'} a_{l'}\Psi_{l'}. \tag{130.7}$$

Multipliant cette dernière équation par Ψ_l^* puis intégrant l'expression obtenue par rapport aux coordonnées de tous les électrons nous prendrons la somme pour deux valeurs du spin $s_z = \pm\frac{\hbar}{2}$ de chaque électron. Nous supposerons pour cela que les fonctions $\psi_n(\mathbf{r})$ et $\psi_m(\mathbf{r})$ se rapportant à des atomes différents, sont orthogonales entre elles [1]). En prenant la somme des spins on tiendra compte de ce que les fonctions $S_\alpha(s_z)$ sont mutuellement orthogonales (cf. § 60). On obtient alors au lieu de (130.7).

$$NE_0 a_l + \sum_{l'} I_{ll'}\,[a_{l'} - a_l] = Ea_l, \tag{130.8}$$

où $I_{ll'}$ est l'intégrale d'échange (élément de matrice de l'énergie de perturbation)

$$I_{ll'} = \frac{1}{2}\int \psi_l(\mathbf{r}_1)\,\psi_{l'}(\mathbf{r}_2)\,\psi_l^*(\mathbf{r}_2)\,\psi_{l'}^*(\mathbf{r}_1)\times \\ \times\left[\frac{2e^2}{r_{12}} + U_l(r_1) + U_{l'}(r_2) + U_{l'}(r_1) + U_l(r_2)\right] dv_1\,dv_2. \tag{130.9}$$

[1]) En fait l'orthogonalité de ces fonctions n'est qu'approximative.

Les fonctions d'onde $\psi_l(r)$ décroissent rapidement lorsque la distance r au centre de l'atome augmente. Par suite l'intégrale d'écharge $I_{ll'}$ décroît rapidement lorsque la distance entre les atomes l et l' augmente. De ce fait dans la solution de l'équation (130.8) on peut se limiter aux éléments de matrice $I_{ll'}$ se rapportant à des atomes voisins les plus proches. Comme dans un cristal tous les plus proches atomes voisins sont équivalents, la valeur I de l'intégrale d'échange est la même pour tous ces atomes. Nous pouvons donc écrire l'équation (130.8) comme suit

$$(E - NE_0)\,a_l + I\sum_{l'} [a_l - a_{l'}] = 0, \qquad (130.9')$$

la somme est étendue aux atomes l' voisins de l'atome l. Le nombre et la répartition spatiale des plus proches voisins d'un atome donné dépendent du type du réseau cristallin. Pour un réseau cubique simple les atomes voisins de l'atome $l(l_1, l_2, l_3)$ ont des nombres l' égaux à $l_1 \pm 1, l_2, l_3$; $l_1, l_2 \pm 1, l_3$; $l_1, l_2, l_3 \pm 1$.

On voit aussitôt que les équations (130.9′) ont pour solutions

$$a_l = a_{l_1 l_2 l_3} = \text{const}\cdot e^{i(q_1 l_1 + q_2 l_2 + q_3 l_3)}, \qquad (130.10)$$

où q_1, q_2, q_3 sont des quantités sans dimensions. En effet la substitution de (130.10) dans (130.9′) donne:

$$E - NE_0 = 2I\,(3 - \cos q_1 - \cos q_2 - \cos q_3) \qquad (130.11)$$

et on en tire

$$E(q_1, q_2, q_3) = NE_0 + 2I\,(3 - \cos q_1 - \cos q_2 - \cos q_3). \qquad (130.12)$$

En remarquant que $l_1 a$, $l_2 a$, $l_3 a$, a étant le paramètre de réseau, sont les coordonnées d'un nœud du réseau, on voit que (130.10) peut être considéré comme une onde plane de vecteur d'onde $\mathbf{k} = \frac{\mathbf{q}}{a}\left(\frac{q_1}{a}, \frac{q_2}{a}, \frac{q_3}{a}\right)$. La probabilité de trouver le spin orienté à l'encontre de OZ est égale à $|a_l|^2 = \text{const}$, ce qui signifie que toutes les fonctions de spin sont également probables. Il s'ensuit que les amplitudes a_l, déterminant l'état de spin, ressemblent fortement à la fonction d'onde d'une particule en mouvement libre et ayant une impulsion donnée. Cette analogie est encore renforcée par ce que l'énergie (130.12) peut être écrite, du moins pour les petites valeurs de $\mathbf{k}$, sous la forme

$$E = \text{const} + \frac{\hbar^2}{2\mu^*}k^2 + \ldots, \qquad (130.13)$$

où $\frac{\hbar^2}{2\mu^*} = Ia^2$, c'est-à-dire sous la même forme que l'énergie d'une particule libre. La quantité μ^* peut être considérée comme une *masse effective*. En raison de l'analogie qui existe entre la propagation dans un cristal d'un spin d'une orientation donnée et le mouvement d'une particule libre, on appelle l'état défini par (130.10) une o n d e d e s p i n.

Si dans un cristal il existe non pas un mais plusieurs (r) spins orientés en sens contraire à celui de OZ, le calcul est similaire mais devient plus compliqué, parce qu'en présence de plusieurs spins orientés à l'encontre de tous les autres il peut arriver que plusieurs paires d'atomes voisins présentent des spins dont l'orientation est opposée à celle de l'axe OZ. Pour ces paires d'atomes les intégrales d'échange ne sont plus nulles. Mais si le nombre r n'est pas grand l'occurrence de telles paires sera peu fréquente et la solution générale du problème peut être considérée comme un ensemble d'ondes de spin (130.10) (ou du point de vue corpusculaire comme un « gaz de spins ») sans interaction entre elles. L'énergie totale sera égale à la somme des énergies de chacune des ondes de spin. En désignant par $\mathbf{q}_k$ le vecteur $\mathbf{q}$ de la k-ième onde de spin, l'énergie totale du gaz de spins sera égale à

$$E = NE_0 + 2I \sum_{k=1}^{r} (3 - \cos q_{1k} - \cos q_{2k} - \cos q_{3k}). \qquad (130.14)$$

Il s'ensuit de cette formule que si I est négatif il ne peut y avoir de ferromagnétisme, puisque pour $I < 0$ l'énergie présente un minimum pour r aussi grand que possible. Par conséquent à l'équilibre thermique l'orientation initiale de tous les spins le long de OZ ne pourra pas subsister. Par contre pour une intégrale d'échange positive l'énergie atteint son minimum pour la plus petite valeur de r; par conséquent si initialement une partie des spins était orientée à l'encontre de l'axe OZ, ces spins auront tendance à se réorienter le long de OZ (le nombre r tend à diminuer). Une valeur positive de l'intégrale d'échange constitue donc la condition sine qua non du ferromagnétisme (ce n'est qu'à cette condition que l'état d'énergie minimum correspond à une orientation parallèle de tous les spins électroniques). Par conséquent la cause se trouvant à l'origine d'une orientation parallèle des spins n'est pas le champ fictif de Weiss, mais bien l'existence de *forces d'échange*. Le ferromagnétisme est un phénomène quantique. Nous voyons encore que le ferromagnétisme n'est pas une propriété d'atomes isolés, mais la *propriété d'un corps cristallin*, ce qui est en accord avec le fait qu'il n'existe pas de gaz ferromagnétique.

Pour calculer l'aimantation d'un corps ferromagnétique à une température T on doit calculer par les procédés de la statistique la valeur moyenne de $\bar{r}$. Le moment magnétique d'un échantillon renfermant N électrons sera égal à

$$\mathfrak{M} = \mathfrak{M}_B (N - 2\bar{r}), \qquad (130.15)$$

où $\mathfrak{M}_B$ est le moment magnétique de l'électron (magnéton de Bohr). Pour les calculs correspondants et une étude plus approfondie de la question nous renvoyons le lecteur aux ouvrages spécialisés [1]).

[1]) Cf. S. Vonsovski, *Le magnétisme*, M., 1971 (en russe).

CHAPITRE XXIV

NOYAU ATOMIQUE

§131. Forces nucléaires et spin isotopique

Le problème de l'interaction mutuelle des nucléons au sein du noyau atomique est encore loin d'être résolu. Cependant les principes de la mécanique quantique sont applicables aussi bien à la description du mouvement des nucléons dans les noyaux qu'à l'étude de l'interaction des nucléons avec le noyau. Au cours de ces dernières années des progrès importants ont été enregistrés et la mécanique quantique y joue le rôle de guide du physicien engagé dans l'étude des interactions nucléaires.

Tout en renvoyant le lecteur aux ouvrages spécialisés [1]), nous voulons dégager quelques considérations générales aussi simples qu'importantes.

Jusqu'à présent on n'a pas encore réussi à donner une expression du potentiel des protons et des neutrons (ou plus brièvement des nucléons) se trouvant dans le noyau atomique. C'est sûrement une fonction très complexe des coordonnées, des vitesses et des spins des nucléons. Il est même possible qu'elle ne puisse être présentée sous la forme d'une somme d'interactions entre les nucléons pris deux par deux.

Mais on n'a pas déterminé non plus le « potentiel » des deux nucléons en interaction mutuelle. On peut dire que d'une manière générale la notion de force n'est utilisable dans ce domaine que dans le cas où les nucléons se trouvent à grande distance l'un de l'autre. Néanmoins on peut tirer des conclusions importantes quant au caractère des interactions nucléaires qui permettent de mettre de l'ordre dans la masse des données expérimentales.

L'interaction mutuelle de deux nucléons dépend de leur distance de séparation $\mathbf{r}_{12}$, de leur vitesse relative $\mathbf{v}_{12}$ et de leurs spins $\mathbf{s}_1$ et $\mathbf{s}_2$, et comme le montre l'expérience, de la sorte de nucléons qui entrent en interaction, celle-ci étant différente selon qu'il s'agit de deux protons, de deux neutrons ou encore d'un proton et d'un neutron. En outre lors de l'interaction, se manifeste parfois ce que l'on appelle un échange de charge, le proton se convertissant en un neutron et inversement.

Il apparaît que si on considère le proton et le neutron comme deux états d'une seule et même particule dite nucléon, les principales caracté-

---

[1]) Voir A. Davidov, *Théorie du noyau atomique*, M., 1958 (en russe).

ristiques de l'interaction mutuelle des nucléons peuvent être résumées par des relations simples exprimées en termes de ce que l'on appelle *spin de charge* ou plus couramment s p i n i s o t o p i q u e.

Puisqu'il ne peut y avoir que deux états de charge des nucléons, il est tout indiqué d'introduire une nouvelle variable dynamique t_3, qui ne peut prendre que deux valeurs, ce qui fait que la fonction d'onde du nucléon peut être exprimée par une matrice à une seule colonne (en omettant pour le moment la dépendance avec le spin usuel s) exactement comme nous l'avons fait dans la théorie du spin usuel (cf. § 60, (60.3) et (60.3')):

$$\Psi(x, t) = \begin{vmatrix} \psi_1(x) & 0 \\ \psi_2(x) & 0 \end{vmatrix} \begin{matrix} \text{état « protonique »,} \\ \text{état « neutronique ».} \end{matrix} \qquad (131.1)$$

En conformité avec la terminologie de l'optique, selon laquelle les états qui ne diffèrent que par la projection du spin sont dits état multiplet, les états protonique et neutronique sont appelés doublet isotopique.

Tous les opérateurs dont l'action modifie l'état de charge des nucléons peuvent être exprimés, exactement comme dans le cas du spin usuel, sous forme de matrices carrées de Pauli, telles que σ_x, σ_y, σ_z (cf. § 59). Nous désignerons ces matrices qui agissent maintenant sur l'indice de charge 1, 2 par

$$\tau_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \tau_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \tau_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \qquad (131.2)$$

Tout opérateur agissant sur une paire de fonctions (ψ_1, ψ_2) peut être écrit sous forme d'une combinaison linéaire des matrices (τ_1, τ_2, τ_3). Introduisons par analogie avec le vecteur de spin $\mathbf{s}$ usuel une valeur $\mathbf{t}$ de spin isotopique:

$$\mathbf{t} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\tau}, \qquad (131.3)$$

où $\boldsymbol{\tau}$ est un vecteur dont les trois composantes sont τ_1, τ_2, τ_3. Il est clair que ce « vecteur » n'a rien à voir avec l'espace usuel, il ne peut être défini que dans un espace de charge, ou espace de spin isotopique qui est une pure abstraction.

Les « rotations » dans cet espace correspondent à des transformations linéaires de ψ_1 et ψ_2, qui sont telles qu'on utilise en qualité de fonctions de base différentes combinaisons linéaires des états neutronique et protonique des nucléons. Par exemple on peut prendre au lieu des fonctions ψ_1 et ψ_2 de nouvelles fonctions de base $\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2)$ et $\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2)$, l'une symétrique et l'autre antisymétrique. Le passage de (ψ_1, ψ_2) à (φ_1, φ_2) représente une *rotation dans l'espace isotopique.*

L'introduction de l'opérateur de spin isotopique $\mathbf{t}$ d'un nucléon nous permet d'appliquer à ce spin la théorie du spin usuel.

Il est évident que les opérateurs $\mathbf{t}^2$ et t_3 se laissent simultanément ramener à la forme diagonale et ont pour valeurs propres

$$t^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) = \frac{3}{4}, \quad t_3 = \pm\frac{1}{2} \tag{131.4}$$

(cf. (59.14) et (59.15)).

Notons que t^2 reste invariant par rapport aux rotations dans l'espace isotopique. Il est aussi évident que les règles d'addition des vecteurs de spin isotopique dans un système de nucléons seront identiques à celles du spin usuel. En particulier pour le vecteur de spin isotopique résultant $\mathbf{I}$ d'un système de N nucléons:

$$\mathbf{I} = \sum_{k=1}^{N} \mathbf{t}_k \tag{131.5}$$

(k est le numéro du nucléon) on utilisera les formules (105.20) et (105.21):

$$I^2 = T(T+1), \quad T = 0, 1, 2, 3, \ldots, \tag{131.6}$$

ou

$$T = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \ldots,$$

$$I_3 = T_3, \quad |T_3| \leqslant T. \tag{131.7}$$

D'autre part les produits scalaires de spins isotopiques tels que

$$(\mathbf{t}', \mathbf{t}'') = t_1' t_1'' + t_2' t_2'' + t_3' t_3'' \tag{131.8}$$

(t_s', $s = 1, 2, 3$ sont les composantes du vecteur $\mathbf{t}'$ et t_s'' les composantes du vecteur de l'autre nucléon $\mathbf{t}''$), seront de même que $\mathbf{t}^2 = (\mathbf{t}, \mathbf{t})$ invariants dans un espace isotopique.

Indiquons encore une formule exprimant la charge Q d'un système de N nucléons en fonction des spins isotopiques

$$Q = e\left(\frac{N}{2} + T_3\right). \tag{131.9}$$

Dans le cas particulier d'un seul nucléon

$$Q = \frac{e}{2}(1 + \tau_3). \tag{131.9'}$$

Un fait physique important est que l'interaction mutuelle de deux nucléons est *isotopiquement invariante* (donc indépendante d'éventuelles rotations dans l'espace isotopique); un autre fait aussi important est la *conservation du spin isotopique total* lors des interactions [1]).

Ce sont ces deux résultats fondamentaux qui justifient l'introduction de la nouvelle variable dynamique — le spin isotopique des nucléons.

Il est également indispensable que l'interaction mutuelle des nucléons soit invariante par rapport aux opérations de rotation, de réflexion et

[1]) Cette dernière propriété a fait l'objet d'études particulièrement soignées à l'Institut d'études nucléaires de Doubna. Cf. V. Djélépov et B. Pontecorvo, UFN, LXV, p. 15 (1958) (en russe).

d'inversion des coordonnées dans l'espace usuel. Tant que l'on se limite aux faibles vitesses des nucléons et que l'on ne tient compte que de leur distance de séparation $\mathbf{r}$, de leurs spins usuels $\mathbf{s}_1$ et $\mathbf{s}_2$ et de leurs spins isotopiques $\mathbf{t}_1$, $\mathbf{t}_2$, on peut former de nouvelles quantités invariantes: r, $(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2)$, $(\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2)$, $(\mathbf{s}_1, \mathbf{r})$ $(\mathbf{s}_2, \mathbf{r})$ qui peuvent être exprimées à leur tour en fonction du spin total $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$ et du spin isotopique total $\mathbf{I} = \mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2$. Aussi au lieu des quantités invariantes ci-dessus on fait appel, pour raison de commodité, à d'autres quantités invariantes

$$(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) \to \mathbf{S}^2, \tag{131.10}$$

$$(\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2) \to \mathbf{I}^2, \tag{131.10'}$$

$$(\mathbf{s}_1\mathbf{r})\ (\mathbf{s}_2\mathbf{r}) \to \mathbf{S}_{12} = 6\,\frac{(Sr)^2}{r^2} - 2\mathbf{S}^2. \tag{131.10''}$$

Cette dernière quantité invariante est telle que sa valeur moyenne par rapport aux variations angulaires est nulle. Ce sont ces quantités que l'on choisit d'habitude dans les études. Il est évident que l'interaction due à ce dernier terme sera *non centrale*. On l'appelle tenseur d'interaction. Si on tient compte de la dépendance des interactions avec les vitesses des nucléons, on peut former un grand nombre d'autres invariants. L'expérience montre cependant que tant que les vitesses sont petites devant la vitesse de la lumière, parmi tous les invariants imaginables seul importe l'invariant de l'interaction spino-orbitale $(\mathbf{LS})$; $\mathbf{L}$ représente ici le vecteur résultant du moment orbital des nucléons. A sa place on peut utiliser les vecteurs du moment total de quantité de mouvement des nucléons $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ et l'inversion correspondante $(\mathbf{JS})$.

Compte tenu de tous ces invariants, on écrira l'énergie d'interaction mutuelle de deux nucléons sous la forme

$$U(1,2) = A(r, S^2, \mathbf{I}^2) + B(r, S^2, I^2)\cdot S_{12}(\mathbf{r}, \mathbf{S}) + C(r, S^2, I^2)(\mathbf{JS}). \tag{131.11}$$

On ne sait que très peu de choses sur les fonctions A, B et C. Dans la *théorie mésonique* des forces nucléaires la dépendance de ces fonctions avec la distance doit être de la forme $\sim \frac{e^{-r/a}}{r}$ pour $r > a$ avec $a = \frac{\hbar}{mc} =$ $= 1{,}4\cdot 10^{-13}$ cm, qui est la longueur de Compton pour le méson π.

C'est pour cette raison que la forme que nous venons de donner pour les interactions nucléoniques (131.11) convient mieux pour la systématique des états nucléoniques possibles que pour des calculs quantitatifs des niveaux ou de la matrice de diffusion.

§ 132. Systématique des états d'un système de nucléons

Le hamiltonien d'un système de nucléons est invariant non seulement par rapport aux transformations de rotation, de réflexion ou d'inversion, mais tout aussi bien par rapport aux permutations des nucléons.

Conformément aux considérations des §§ 115, 116, il en résulte que la fonction d'onde doit être ou symétrique ou antisymétrique pour toute permutation d'un couple de nucléons. Mais comme les nucléons ont un spin égal à $1/2$ c'est la deuxième de ces alternatives qui est la mieux adaptée, c'est-à-dire que leurs fonctions d'onde doivent être antisymétriques avec pour corollaire le principe de Pauli et la statistique de Fermi.

Considérons maintenant ce que sont les états de deux nucléons. Commençons par le spin isotopique; il est clair qu'il ne peut y avoir que quatre états distincts avec $T = 0$ et $T = 1$, $T_3 = 0, \pm 1$. Dans le premier cas l'état est antisymétrique dans les variables isotopiques, dans le deuxième cas il est symétrique (exactement comme dans le cas du spin usuel (cf. théorie de l'atome d'hélium au § 121)). Comme le hamiltonien ne dépend pas de T_3 dans l'état avec $T = 1$, l'énergie des trois états avec $T_3 = 0$, ± 1 sera la même.

Cependant l'énergie de ces trois états ne reste la même que tant que l'on ne tient pas compte d'interactions électromagnétiques relativement faibles. Etant donnés les différences de charge électrique et des moments magnétiques du neutron et du proton, les niveaux considérés comme confondus pour $T_3 = 0, \pm 1$ éclatent en général; c'est pourquoi ces trois états sont appelés *triplet de charge* et l'état avec $T = 1$ est dit *état triplet*. L'état avec $T = 0$ est appelé un *singlet* de charge.

La différence entre les états dépend en outre du spin total S. Là aussi on doit distinguer quatre états: $S = 1$, $S_z = 0, \pm 1$ caractérise l'état triplet et $S = 0$ caractérise l'état singlet. En coordonnées spatiales la symétrie de la fonction dépend de la symétrie en variables de charge et de spin. Dans le tableau 6 on indique les différentes symétries possibles pour un système de deux nucléons.

Tableau 6

Symétrie des fonctions d'un système de deux nucléons

$T = 0$ a		$T = 1$ s	
$S = 0$ a	$S = 1$ s	$S = 0$ a	$S = 1$ s
L impair a	L pair s	L pair s	L impair a

Dans ce tableau l'indice a désigne une fonction antisymétrique et l'indice s une fonction symétrique. Rappelons (§ 114) que dans le cas de deux particules la permutation P_{12} est équivalente à une opération d'inversion

I_{12}, ce qui revient à remplacer les coordonnées relatives x par $-x$. *La parité de l'état coïncide* alors *avec celle du nombre orbital L.*

Si on maintient pour la systématique des états nucléoniques les symboles S, P, D, F correspondant respectivement à $L = 0, 1, 2, 3, \ldots$, ainsi que les notations usuelles du moment total J et de la multiplicité, la notation complète d'un état sera de la forme

$$^{(2T+1)\,(2S+1)}L_J^{\pm}.$$

Le premier indice $(2T+1)$ désigne la multiplicité de charge, le deuxième $(2S+1)$ la multiplicité de spin, l'indice $(\pm)$ indique la parité du terme, l'indice J le moment total, $L = S, P, D, F, \ldots$ désigne le moment orbital. Dans le cas où le système ne comporte que deux nucléons, l'indice $\pm$ est omis, puisque la parité est déterminée par celle de L; en outre on omet souvent l'indice T de spin isotopique.

Les états d'un système de deux nucléons pour $J = 0, 1, 2, \ldots$ sont indiqués dans le tableau 7.

§ 133. Théorie du deutéron

On sait que le deutéron est un isotope de l'hydrogène dont le noyau est composé d'un neutron et d'un proton. On sait également que son spin $S = 1$. Il n'a qu'un seul état de charge, et par suite $T = 0$. Le tableau 7 montre que l'état fondamental probable des deutérons est soit $T = 0$, $^3S_1$, soit $^3D_1$. Or nous savons que la fonction d'onde de l'état

Tableau 7

Etats possibles de deux nucléons

J	$T = 0$		$T = 1$	
	$S = 0$	$S = 1$	$S = 0$	$S = 1$
0	—	—	$^1S_0$	$^3P_0$
1	$^1P_1$	$^3S_1$, $^3D_1$	—	$^3P_1$
2	—	$^3D_2$	—	$^3P_2$, $^3F_2$

fondamental doit avoir un nombre minimum de nœuds, ce qui nous conduit à donner la préférence au terme fondamental $^3S_1$. Du fait de l'existence de forces tensorielles, le moment orbital du deutéron ne se conserve pas et il est donc possible qu'il y ait une participation de l'état $^3D_1$ qui existe effectivement et donne naissance dans le deutéron à un moment électrique quadrupolaire. D'après la valeur de ce moment quadrupolaire on conclut que l'addition de l'état $^3D_1$ est modérée (de l'ordre de 5%).

L'expérience montre donc que l'état inférieur correspond à $T = 0$ et $S = 1$. On ne connaît pas d'autres états liés dans un système de deux nucléons.

Puisque nous ne connaissons pas les fonctions $A(r)$, $B(r)$ et $C(r)$ figurant dans l'expression (131.11) de l'énergie d'interaction mutuelle

des nucléons, nous sommes amenés à déterminer la fonction d'onde du deutéron à l'état fondamental par un procédé indirect. Nous mettrons à profit le fait que l'énergie de liaison des nucléons dans le deutéron qui vaut $E_0 = -2{,}1\cdot 10^6$ eV, est petite devant l'énergie propre des mésons π $m_\pi c^2 = 140\cdot 10^6$ eV.

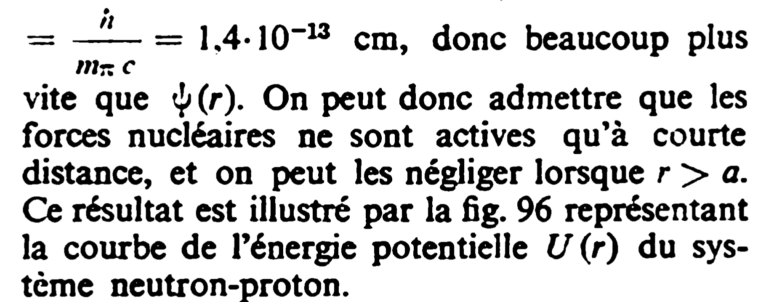
En effet lorsque T, S et I (ou L) sont données l'énergie d'interaction mutuelle des nucléons $U(r)$ (131.11) devient tout simplement une fonction de la distance de séparation r (nous négligeons les interactions tensorielles ou spino-orbitales, puisque leur contribution (résidu de l'état $^3D_1$) est petite dans le deutéron). L'équation de la fonction radiale du deutéron $\psi(r) = \frac{u(r)}{r}$ est de la forme

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dr^2} + U(r)u = E_0 u, \tag{133.1}$$

où $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_p} + \frac{1}{m_n}$, μ est la masse réduite du proton et du neutron (cf. (108.4)), m_p est la masse du proton et m_n la masse du neutron. Comme ces masses sont peu différentes on pose $\mu = \frac{m_p}{2}$ et l'équation (133.1) s'écrit maintenant

$$\frac{d^2u}{dr^2} - \varkappa^2 u = \frac{2\mu}{\hbar^2} Uu. \tag{133.2}$$

$\varkappa^2 = -\frac{2\mu}{\hbar^2} E_0$, $\frac{1}{\varkappa} = 4{,}31\cdot 10^{-13}$ cm. Cette longueur est déterminante pour le comportement asymptotique de la fonction du deutéron $\psi(r)$. En effet pour $r \to \infty$ $(U \to 0)$ l'équation (133.2) donne $u \approx e^{\pm\varkappa r}$, soit $\psi(r) = C\frac{e^{-\varkappa r}}{r}$. D'autre part $U(r)$ décroît comme $\frac{e^{-r/a}}{r}$, avec $a =$



$= \frac{\hbar}{m_\pi c} = 1{,}4\cdot 10^{-13}$ cm, donc beaucoup plus vite que $\psi(r)$. On peut donc admettre que les forces nucléaires ne sont actives qu'à courte distance, et on peut les négliger lorsque $r > a$. Ce résultat est illustré par la fig. 96 représentant la courbe de l'énergie potentielle $U(r)$ du système neutron-proton.

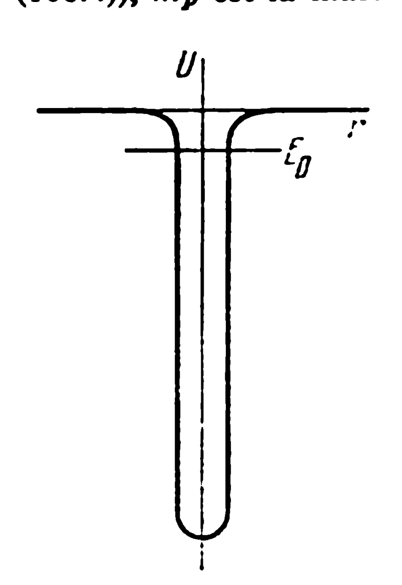


Fig. 96. Courbe d'énergie potentielle correspondant aux forces d'interaction proton-neutron dans le deutéron.

Le niveau E_0 se trouve à une profondeur de 2 MeV. La profondeur du puits est de l'ordre de 25 MeV; le rayon $a = 1{,}4\cdot 10^{-13}$ cm

Si nous normons à l'unité la fonction $\psi(r)$

$$4\pi\int_0^\infty \psi^2(r)\, r^2\, dr = 1, \tag{133.3}$$

nous pouvons déterminer la constante C. On voit aisément que $C = \sqrt{\frac{\varkappa}{2\pi}}$.
Nous trouvons ainsi

$$\psi_0(r) = \sqrt{\frac{\varkappa}{2\pi}}\,\frac{e^{-\varkappa r}}{r}. \tag{133.4}$$

Cette fonction peut être utilisée pour le calcul de la photofission du deutéron, pour le calcul de certaines réactions avec le deutéron où de grands paramètres d'impact sont essentiels, etc.

Notons que la façon même d'établissement de la forme de cette fonction montre qu'elle est inutilisable pour des distances r inférieures à $a = 1{,}4\cdot 10^{-13}$ cm [1]).

§ 134. Diffusion des nucléons

Le problème de la diffusion des nucléons est très vaste et embrasse des phénomènes aussi différents que la diffusion des neutrons thermiques lents par l'hydrogène et la collision des nucléons rapides présentant des énergies tellement importantes qu'en plus des collisions élastiques on observe de puissants effets non élastiques donnant naissance à des mésons π ou à d'autres particules. Nous considérerons ci-dessous deux exemples de diffusion des nucléons.

A. DIFFUSION DE NEUTRONS LENTS PAR DES PROTONS

Dans ce cas seul l'état S importe puisque la longueur d'onde $\frac{\lambda}{2\pi}$ est supposée être beaucoup plus grande que le rayon d'action a des forces nucléaires. Remarquons que les états supérieurs se situent spatialement les uns par rapport aux autres à des distances plus grandes que $\lambda/2\pi$ (cf. fig. 65). Il ressort du tableau 7 des états possibles de deux nucléons qu'à une diffusion (p, n) participent les deux états isotopes $T = 0$ et $T = 1$, et que les états S ont des spins résultants différents: ${}^3S_1$ et ${}^1S_0$ respectivement (états triplet et singlet). Ainsi il nous faut calculer les deux phases ${}^3\eta_1$ et ${}^1\eta_0$.

Commençons par l'état triplet. Dans ce cas l'équation de la fonction d'onde $u(r)$ coïncide avec l'équation (133.2) mais nous supposerons maintenant que $E > 0$ et nous posons $\frac{2\mu}{\hbar^2}E = k^2$.

Pour $r \gg a$ la forme asymptotique de $u(r)$ sera

$$u(r) = C\cdot\sin(kr + {}^3\eta_1). \tag{134.1}$$

[1]) Les expériences de Mechtcheriakov ont montré que lors des collisions des nucléons rapides avec des noyaux atomiques on observe que la majorité de ces noyaux éjectent des deutérons. Ces résultats indiquent que les forces de liaison qui agissent à petite distance dans les deutérons sont très grandes. Voir aussi D. Blokhintsev, JETF, **33**, 1295 (1957) (en russe).

En supposant que l'énergie E du neutron est petite devant l'énergie d'interaction mutuelle des nucléons $U(r)$ nous pouvons négliger dans la résolution de (133.2) le terme en E devant le terme en U, et par conséquent pour $r<a$ la dérivée logarithmique $\frac{u'}{u}$ est presque indépendante de E (si E est petit). Désignons cette dérivée par $-\alpha$.

Puisqu'à la frontière $r=a$ les dérivées logarithmiques doivent être égales, l'utilisation de la solution (134.1) nous donne

$$\left(\frac{u'}{u}\right)_{r=a} = k \operatorname{cotg}(ka + {}^3\eta_1) = -\alpha. \tag{134.2}$$

Si nous négligeons la petite quantité ka nous aurons

$$\sin({}^3\eta_1) = -\frac{k}{\sqrt{k^2+\alpha^2}}, \tag{134.3}$$

d'où, conformément à la formule générale (80.16), la section différentielle est égale à

$$d\sigma(\theta) = \frac{1}{k^2}\sin^2({}^3\eta_1)\, d\Omega = \frac{2\pi}{k^2+\alpha^2}\sin\theta\, d\theta. \tag{134.4}$$

Il nous faut maintenant établir une corrélation entre α et $\varkappa$. D'après le § 80, pour un état lié η vaut $-i\infty$. En égalant dans (134.3) ${}^3\eta_1 = -i\infty$ nous obtenons $k = +i\alpha$. Il s'ensuit de là que la fonction d'onde $u(r)$ des états liés doit se comporter comme $e^{-\alpha r}$. En identifiant ce résultat avec (133.4) on trouve $\alpha = \varkappa$.

Ceci permet de récrire la formule (134.4) comme suit

$$d^3\sigma(\theta) = \frac{2\pi}{k^2+\varkappa^2}\sin\theta\, d\theta, \tag{134.5}$$

on connaît la valeur de $\varkappa$ connaissant l'énergie de liaison du deutéron. La section totale pour l'état triplet ($S=1$) sera égale à

$${}^3\sigma = \frac{4\pi}{k^2+\varkappa^2}. \tag{134.6}$$

En procédant de même nous trouverons pour l'état singlet ($S=0$)

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2+\varkappa_1^2}, \tag{134.7}$$

où $\frac{1}{\varkappa_1}$ est une nouvelle longueur qui est déterminée par le potentiel d'interaction à l'état singlet. Comme elle figure dans la formule de la section exactement au même titre que $\varkappa_3 = \varkappa$ l'énergie correspondante $E_1 = \frac{\hbar^2\varkappa_1^2}{2\mu} > 0$ est dite énergie du «niveau virtuel» du deutéron.

B. DIFFUSION ÉLASTIQUE DES NUCLÉONS

Dans cette section nous étudierons la diffusion élastique des nucléons par des nucléons. Il importe de noter que dans le cas où l'énergie du nucléon $E_0 > 292$ MeV, il peut se former des mésons, mais la contribution de ce processus inélastique reste petite même pour des énergies $E_0 \sim 400$ MeV.

Considérons d'abord l'onde incidente Ψ^0 représentant le mouvement de deux nucléons avant leur diffusion. Nous n'envisagerons que le mouvement relatif ce qui fait que Ψ^0 ne dépend que de la différence des coordonnées des nucléons $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. Il est évident que

$$\Psi^0 = \psi^0(\mathbf{r})\, S^0(s_{z1}, s_{z2})\, T^0(t_{31}, t_{32}), \tag{134.8}$$

où S^0 est la fonction de spin (cf. § 121) et T^0 la fonction de spin isotopique, s_{z1} et s_{z2} sont les projections des spins des nucléons sur l'axe OZ, t_{31} et t_{32} sont les troisièmes composantes du spin isotopique des nucléons. D'après (131.4) pour les protons $t_3 = +1/2$ et pour les neutrons $t_3 = -1/2$. La structure de la fonction $T(t_{31}, t_{32})$ est exactement la même que la structure de la fonction $S(s_{z1}, s_{z2})$. Nous considérerons maintenant les deux nucléons comme des particules identiques se conformant au principe de Pauli; la fonction Ψ^0 doit donc être *antisymétrique* par rapport à une permutation des nucléons. Lors de la permutation $\mathbf{r}$ devient $-\mathbf{r}$, de sorte que la symétrie de $\psi^0(\mathbf{r})$ coïncide avec sa *parité*. La symétrie des fonctions $\psi^0(\mathbf{r})$, S^0 et T^0 doit être choisie de telle façon que la fonction Ψ^0 soit antisymétrique. Si la fonction des coordonnées $\psi^0(\mathbf{r})$ représente l'onde plane initiale d'impulsion $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, on prendra au lieu de $e^{i\mathbf{kr}}$ la fonction symétrisée (cf. (80.5))

$$\psi^0_{a,s}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{kr}} \pm e^{-i\mathbf{kr}}. \tag{134.9}$$

Cette symétrisation exprime le fait que nous ne pouvons plus savoir lequel des nucléons 1 ou 2 est la cible et lequel est diffusé.

Si nous désignons par $A(\theta)$ l'amplitude de l'onde diffusée dans un angle θ pour l'onde primaire $e^{i\mathbf{kr}}$, il est clair que l'onde diffusée par l'onde primaire sera $A(\pi - \theta)$. En effet le remplacement de $\mathbf{r}$ par $-\mathbf{r}$ entraîne le remplacement de θ par $\pi - \theta$. Donc à la différence de (80.5), pour des particules identiques, toute l'onde, l'incidente et la diffusée, se laisse décrire, pour les grandes valeurs de $\mathbf{r}$ sous la forme suivante

$$\psi_{a,s}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{kr}} \pm e^{-i\mathbf{kr}} + \frac{e^{ikr}}{r}\,[A(\theta) \pm A(\pi - \theta)]. \tag{134.10}$$

La section différentielle correspondante $\sigma(\theta)$ est égale à

$$\sigma(\theta) = |A(\theta) \pm A(\pi - \theta)|^2. \tag{134.11}$$

Nous n'avons pas inclus dans (134.10) la dépendance avec le spin de la fonction $\psi_{a,s}$, et de l'amplitude A. Compte tenu de cette dépendance l'équation (134.10) s'écrirait

$$\Psi(\mathbf{r}, s_{z1}, s_{z2}, t_{31}, t_{32}) = \psi^0_{a,s}(\mathbf{r})\, S^0(s_{z1}, s_{z2})\, T^0(t_{31}, t_{32}) +$$
$$= \frac{e^{ikr}}{r} + [A(\theta, s_{z1}, s_{z2}, t_{31}, t_{32}) \pm A(\pi - \theta, s_{z1}, s_{z2}, t_{31}, t_{32})]. \tag{134.12}$$

Considérons maintenant quelques cas particuliers. Nous commençons par la diffusion des protons par des protons (collisions « *pp* »). Nous avons alors $T = 1$, $T_3 = +1$, $S = 0$ ou 1. La fonction de spin $S^0(s_{z1}, s_{z2})$ coïncide avec l'une des fonctions $S(s_{z1}, s_{z2})$ (121.13), (121.14), (121.14'), (121.14'') selon les valeurs du spin S et de ses projections sur l'axe OZ. La fonction T^0 pour $T = 1$ et $T_3 = +1$ est égale à

$$T^0(t_{31}, t_{32}) = S'_s(t_{31}, t_{32}), \tag{134.13}$$

où S'_s est la fonction (121.14) où on a remplacé s_{z1} par t_{31} et s_{z2} par t_{32}.

La section de diffusion totale des protons est donnée par le carré du module de l'amplitude pour l'onde divergente $\frac{e^{ikr}}{r}$ dans (134.12). Désignons cette section pour l'état triplet $S = 1$ par

$$^3\sigma(\theta) = |^3A(\theta) - {}^3A(\pi - \theta)|^2. \tag{134.14}$$

Notons que nous n'y explicitons pas les variables de spin. Pour les trois orientations du spin $S_z = 0, \pm 1$ les sections de diffusion sont évidemment égales. La section pour l'état singlet est

$$^1\sigma(\theta) = |^1A(\theta) + {}^1A(\pi - \theta)|^2. \tag{134.15}$$

Si dans le faisceau incident toutes les orientations du spin sont également probables *(le faisceau n'est pas polarisé)*, la probabilité de chacun des états de spin vaut 1/4. Par suite la section de diffusion différentielle des protons *non polarisés* sera égale à

$$\sigma_{pp}(\theta) = \frac{3}{4}\, {}^3\sigma(\theta)\, \frac{1}{4} + \sigma^1(\theta). \tag{134.16}$$

Lorsqu'on néglige les interactions électromagnétiques (interaction des charges et des moments magnétiques) l'opérateur T_3 ne figure pas dans le hamiltonien. Dans cette approximation l'interaction mutuelle des nucléons doit être *isotopiquement invariante.* Cela signifie qu'elle ne peut dépendre que de la valeur du spin isotopique total et non de ses projections.

Dans le cas de la collision de deux neutrons (collision « *nn* ») nous avons $T = 1$, $T_3 = -1$. Il s'ensuit que la section de diffusion de deux neutrons est égale à la section de diffusion des protons

$$\sigma_{nn}(\theta) = \sigma_{pp}(\theta). \tag{134.17}$$

Le cas de la collision de protons et de neutrons est un peu plus complexe (collision « *pn* »), puisque nous avons alors affaire à la superposition de deux états: $T = 1$, $T_3 = 0$ et $T = 0$, $T_3 = 0$.

Considérons en effet l'onde primaire (134.8); on constate que $T^0(t_{31}, t_{32})$ peut être égal soit à $S''_s(t_{31}, t_{32})$ si $T = 1$ et $T_3 = 0$ (cf. (121.14'')), soit à $S_a(t_{31}, t_{32})$ (cf. (121.13)) si $T = 0$, $T_3 = 0$:

$$T^0(t_{31}, t_{32}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{S_{+\frac{1}{2}}(t_{31})S_{-\frac{1}{2}}(t_{32}) \pm S_{+\frac{1}{2}}(t_{32})S_{-\frac{1}{2}}(t_{31})\right\}, \tag{134.18}$$

l'indice $+\frac{1}{2}$ désigne un proton et l'indice $-\frac{1}{2}$ un neutron. Les deux états envisageables sont des superpositions des états du proton et du neutron.

Pour déterminer les états du proton et du neutron nous devons prendre la superposition des états correspondant à $T=1$ et à $T=0$. Ainsi par exemple pour l'état singlet $S=0$, l'onde primaire requise est

$$\Psi'^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}\,\psi_a^0(\mathbf{r})\,\overbrace{S_a(s_{z1},\ s_{z2})\,S_a(t_{31},t_{32})}^{T=0} + \frac{1}{\sqrt{2}}\,\psi_s^0(\mathbf{r})\,\overbrace{S_a(s_{z1},\ s_{z2})\,S_s'''(t_{31},\ t_{32})}^{T=1} =$$
$$= e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)}\,S_{+\frac{1}{2}}(t_{31})\,S_{-\frac{1}{2}}(t_{32})\,S_a(s_{z1},s_{z2}) + e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)}\,S_{+\frac{1}{2}}(t_{32})\,S_{-\frac{1}{2}}(t_{31})\,S_a(s_{z1},s_{z2}). \qquad (134.19)$$

Effectivement cette superposition représente une onde telle qu'une particule d'impulsion $+\mathbf{k}$ a un spin isotopique $t_3=+1/2$ (c'est donc un proton) et une particule d'impulsion $-\mathbf{k}$ a un spin isotopique $t_3=-1/2$ (c'est donc un neutron). C'est donc un choix convenable de l'onde primaire, puisqu'elle représente un proton d'impulsion $+\mathbf{k}$ et un neutron d'impulsion $-\mathbf{k}$. Le numérotage 1 et 2 des particules ne présente aucune importance.

En raison de la linéarité des équations l'amplitude de $F_{pn}(\theta)$ de l'onde $(p,\ n)$ diffusée sera elle aussi une superposition des amplitudes $F_1(\theta) = A_1(\theta)+A_1(\pi-\theta)$ et $F_0(\theta)=A_0(\theta)-A_0(\pi-\theta)$ respectivement pour les états $T=1$ et $T=0$; les coefficients de cette superposition seront les mêmes que ceux de la superposition des ondes primaires $(1/\sqrt{2})$, soit

$$F_{pn}(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2}}F_1(\theta) + \frac{1}{\sqrt{2}}F_0(\theta). \qquad (134.20)$$

La section différentielle pour une diffusion « *pn* » sera égale à

$$\sigma_{pn}(\theta) = \frac{1}{2}(\sigma_1(\theta)+\sigma_0(\theta)) + \mathrm{Re}\,[F_0(\theta)\,F_1^*(\theta)]. \qquad (134.21)$$

Considérons maintenant la somme $\sigma_{pn}(\theta)+\sigma_{pn}(\pi-\theta)$. Il est clair que cette somme détermine la section requise pour observer n'importe laquelle des particules diffusées, proton ou neutron. En effet si un proton est diffusé dans un angle θ, le neutron est diffusé, lui, dans l'angle $\pi-\theta$.

Or en remplaçant θ par $\pi-\theta$ nous avons $F_1(\pi-\theta)=F_1(\theta)$, puisque pour $T=1$ la fonction des coordonnées est symétrique, mais lorsque $T=0$ elle est antisymétrique et $F_0(\pi-\theta)=-F_0(\theta)$. On écrira donc

$$\sigma_{pn}(\theta)+\sigma_{pn}(\pi-\theta) = \sigma_1(\theta)+\sigma_0(\theta). \qquad (134.22)$$

Mais comme $\sigma_1(\theta) = \sigma_{pp}(\theta) = \sigma_{nn}(\theta)$, en mesurant $\sigma_{pn}(\theta)$ et $\sigma_{pp}(\theta)$ nous pouvons calculer la section de diffusion $\sigma_0(\theta)$ pour l'état isotopique $T = 0$.

La figure 97 représente les dépendances angulaires $\sigma_0(\theta)$ et $\sigma_1(\theta)$ pour une énergie de 380-400 MeV [1]). On voit que les interactions dans les états $T = 0$ et $T = 1$ sont absolument différentes. Les sections totales σ_0 et σ_1 sont, elles aussi, différentes: σ_1 est pratiquement constante dans la gamme des grandes énergies, tandis que σ_0 diminue avec l'énergie.

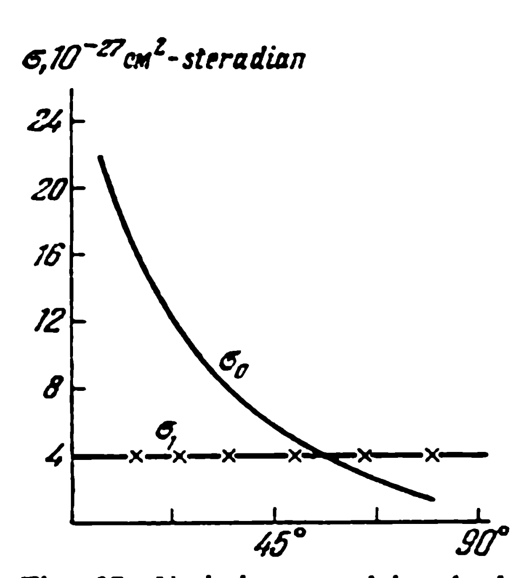


Fig. 97. Variation angulaire de la diffusion élastique de nucléons pris dans différents états isotopiques. $T = 0$ (σ_0) et $T = 1$ (σ_1) pour une énergie des nucléons égale à 400 MeV; pour $T = 1$ la diffusion est isotrope

§ 135. Effets de polarisation accompagnant la diffusion de particules à spin

Nous venons de voir que les interactions nucléaires sont dépendantes du spin des particules. La conséquence en est que lors de collisions entre les nucléons ou de nucléons avec des noyaux atomiques l'amplitude de l'onde diffusée est différente pour les différentes orientations du spin de particules diffusées; ainsi apparaît ce que l'on dénomme la *polarisation* de spin. En général les particules primaires ne sont pas polarisées et l'état initial n'est donc pas un état *pur* mais un état *mixte*; cet état initial représente toute une collection d'états de spins de différentes orientations, la probabilité d'occurrence P_α de chaque orientation étant différente. Il est donc tout indiqué de décrire un tel faisceau à l'aide de la matrice de densité ρ (cf. § 46) et non par une fonction d'onde.

Considérons la polarisation d'une particule de spin 1/2; soient φ_1 et φ_2 les fonctions de spin de base.

Supposons que le faisceau primaire comporte deux états de spin ψ_1 et ψ_2, dont les probabilités d'occurrence sont P_1 et P_2. Nous pouvons représenter ces états sous forme d'une combinaison linéaire des états de base φ_1 et φ_2

$$\psi_i = \sum_{k=1}^{2} c_{ik}\varphi_k, \quad i = 1, 2. \tag{135.1}$$

D'après (46.4) les éléments de la matrice de densité ρ sont définis par la formule

$$\rho_{ik} = \sum_{n=1}^{2} P_n c_{ni} c_{nk}^{*}. \tag{135.2}$$

[1]) CERN, Symposium (1956), communication de V. Djélépov.

La valeur moyenne de n'importe quel opérateur de spin $\hat{O}$ doit s'écrire, conformément à la formule générale (46.5) comme suit

$$\overline{O} = \mathrm{Sp}\,(\rho\,\hat{O}). \tag{135.3}$$

Puisque ρ est une matrice à deux lignes, elle peut être représentée par une combinaison linéaire de matrices de Pauli

$$\rho = A + (\mathbf{B}\boldsymbol{\sigma}). \tag{135.4}$$

Exprimant les coefficients A, $\mathbf{B}$ en fonction de la valeur moyenne du spin d'une particule $\hat{S} = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}$ ou ce qui est plus commode en fonction de la valeur moyenne de $\boldsymbol{\sigma}$. On remarquera tout d'abord que

$$\mathrm{Sp}\,\sigma_x = 0, \quad \mathrm{Sp}\,\sigma_x^2 = 2. \tag{135.5}$$

Par suite

$$\bar{\sigma}_x = \mathrm{Sp}\,(\rho\sigma_x) = A\,\mathrm{Sp}\,\sigma_x + \mathrm{Sp}\,\sigma_x\,(\mathbf{B}\boldsymbol{\sigma}) = 2\,B_x,$$

soit $\bar{\boldsymbol{\sigma}} = 2\,\mathbf{B}$. D'autre part les conditions de normation imposent que $\mathrm{Sp}\,\rho = 2\,A = 1$, soit $A = 1/2$. Ainsi la matrice

$$\rho = \frac{1}{2}(1 + \bar{\boldsymbol{\sigma}}\boldsymbol{\sigma}) \tag{135.6}$$

caractérise l'état de polarisation du faisceau primaire. On voit que l'état de polarisation s'exprime en fonction du vecteur de spin $\boldsymbol{\sigma}$ et de sa valeur moyenne $\bar{\boldsymbol{\sigma}}$. Pour un faisceau non polarisé $\rho = 1/2$. Après diffusion les états de spin seront modifiés et au lieu d'un mélange d'états ψ_1 et ψ_2 nous nous trouverons en présence d'un mélange d'autres états ψ_1' et ψ_2'. Ces nouveaux états peuvent être définis en fonction des états primitifs à l'aide de la matrice de diffusion $S_{ik}(\theta)$:

$$\psi_i' = S_{ik}(\theta)\,\psi_k. \tag{135.7}$$

Les éléments de cette matrice dépendent de l'angle θ et de l'impulsion $\mathbf{k}$ de la particule. Pour $\theta \neq 0$ la matrice de diffusion $S(\theta)$ est proportionnelle à l'amplitude $A(\theta)$. Conformément aux règles de transformation des matrices, la nouvelle matrice de densité ρ' sera égale à

$$\rho' = S^+\rho S, \tag{135.8}$$

où S^+ est la matrice conjuguée à S (cf. § 43). Si le faisceau initial n'était pas polarisé $\rho = 1/2$ et

$$p' = \frac{1}{2}S^+S. \tag{135.9}$$

Cette quantité n'est pas normée à l'unité, puisque S renferme en plus des variables de spin encore d'autres variables $(\theta, k, \ldots)$. Par suite la valeur moyenne après diffusion doit être calculée par la formule

$$\bar{\boldsymbol{\sigma}}' = \frac{Sp(\rho'\boldsymbol{\sigma})}{Sp\,\rho'}. \tag{135.10}$$

C'est précisément cette quantité que l'on appelle polarisation **P**:

$$\mathbf{P} = \bar{\boldsymbol{\sigma}}'. \quad (135.11)$$

La valeur concrète de **P** dépend de la matrice de diffusion S ou, ce qui revient au même, de l'amplitude de diffusion A. On peut cependant démontrer que le vecteur polarisation **P** est perpendiculaire au plan de diffusion défini par les deux vecteurs: le vecteur d'onde **k** avant diffusion et le vecteur d'onde **k**' après diffusion.

Effectivement **P** étant la moyenne de $\boldsymbol{\sigma}'$, c'est un pseudo-vecteur, et par suite le second membre de (135.10) est aussi un pseudo-vecteur. Or le seul pseudo-vecteur que nous pouvons bâtir avec les quantités caractérisant l'amplitude de diffusion est le produit vectoriel [**kk**']. Nous pouvons donc affirmer que

$$\mathbf{P} = \alpha\,[\mathbf{k}\mathbf{k}'], \quad (135.12)$$

où α est un facteur de proportionnalité dont la valeur dépend des angles et de l'énergie. Il s'ensuit que pour des angles petits la polarisation doit être nulle. Si on dirige **k** le long de l'axe OZ et si on change l'azimuth de diffusion de φ à $\pi - \varphi$ (notamment diffusion à droite et diffusion à gauche) la polarisation change de signe.

L'expérience confirme l'existence d'une polarisation [1]). Dans le cas d'une diffusion de protons sur des protons à une énergie de 600 MeV la polarisation atteint 40%.

§ 136. Application de la mécanique quantique à la systématique des particules élémentaires

Nous avons consigné dans le tableau du § 3 un grand nombre de particules actuellement connues.

Une particularité essentielle de la majorité des particules élémentaires est leur instabilité; elles se désintègrent rapidement (voir les temps de vie dans la dernière colonne du tableau cité) en d'autres particules élémentaires.

Parmi les différentes transformations de ces particules un rôle particulier revient aux processus d'interaction des particules avec les antiparticules (électron-positron, proton-antiproton, etc.). Ces processus sont les processus dits d'annihilation. Dans un processus d'annihilation la particule et l'antiparticule disparaissent en tant que telles, en produisant des mésons, des quanta γ, des électrons et des neutrinos. Ces processus d'interaction ne peuvent être étudiés dans le cadre de la mécanique quantique non relativiste où s'applique, aussi bien qu'en mécanique classique, la loi de conservation du nombre de particules. Aussi ne peut-on exposer la théorie des particules élémentaires sans l'aide de la théorie quantique des champs et de la mécanique quantique relativiste. Néanmoins les prin-

---

[1]) Voir V. Djélépov et B. Pontecorvo, UFN, **LXIV**, 15 (1958) (en russe).

cipes fondamentaux de la mécanique quantique suffisent pour expliquer la systématique des particules élémentaires.

L'ensemble des particules élémentaires peut tout d'abord être subdivisé d'après leurs masses: les particules lourdes — les baryons, les particules moyennes — les mésons et les particules légères — les leptons. Au groupe des baryons appartiennent les nucléons (protons, neutrons) et les hypérons (particules extra-lourdes). On connaît actuellement les hypérons suivants: Λ_0 (particule lambda), Σ (particule sigma), l'hypéron en cascade Ξ (particule ksi), Ω^- (particule oméga moins). Tous les hypérons ont un spin égal à 1/2 et sont donc des fermions (§ 116). La décomposition des hypérons donne finalement des nucléons. Par suite on peut considérer les hypérons comme des nucléons à l'état excité, leur masse mesurant le degré d'excitation. En conséquence les hypérons sont indiqués sur le diagramme de la fig. 98 par des traits horizontaux, des niveaux caractérisant leurs masses (en unités de masse électronique). Les lignes verticales indiquent les transitions quantiques s'accompagnant de l'émission de mésons π ou de quanta gamma, et du passage sur un niveau d'excitation inférieur (transformation en hypérons plus légers). Le diagramme montre [1]) que les niveaux des nucléons sont formés de groupes de traits représentant des particules de masses voisines et de charges différentes. A chaque groupe de particules on peut attribuer une valeur commune du spin isotopique et différentes valeurs de ses projections; un tel groupe est donc un multiplet isotopique (§ 131). Le proton et le neutron (c'est le niveau inférieur) constituent un doublet: $T = 1/2$, $T_3 = \pm 1/2$. L'hypéron Λ_0 est une particule neutre n'ayant pas de voisins proches et de spin isotopique $T = 0$, $T_3 = 0$. L'hypéron Σ peut exister dans trois états de charge ($0, \pm e$) et de ce fait son spin isotopique est $T = 1$, $T_3 = 0, \pm 1$. Enfin l'hypéron Ξ est un doublet (charge: $0, -e$) de spin isotopique $T = 1/2$, $T_3 = \pm 1/2$.

La présentation unifiée des hypérons se heurte cependant à une difficulté: la corrélation (131.9) entre la charge de ces particules et leur spin isotopique n'est pas valable pour les états excités. Pour surmonter cette difficulté Gell-Mann et Nishijima ont proposé de généraliser la formule (131.9) en y introduisant une nouvelle caractéristique des particules appelée « étrangeté », que l'on exprime par un nouveau nombre quantique S; compte tenu de ce nombre S, au lieu de (131.9) on écrit

$$Q = e\left(\frac{1}{2}N + T_3 + \frac{1}{2}S\right), \qquad (136.1)$$

où N est le nombre baryonique.

Pour les nucléons $S = 0$, pour les hypérons Λ_0 et Σ $S = -1$, pour l'hypéron Ξ $S = -2$ et pour l'hypéron Ω $S = -3$. Ainsi la caractéristique complète d'une particule comporte l'indication de son nombre baryonique N, du spin σ, du spin isotopique T, de la projection T_3 du spin isotopique

---

[1]) On n'a indiqué sur le diagramme qu'une partie des états excités des baryons et des mésons.

et de l'étrangeté S. Ainsi l'hypéron Σ^- est caractérisé par: $\sigma = 1/2$, $T = 1$, $T_3 = -1$, $S = -1$. Ces quatre nombres sont indiqués sur les diagrammes de la fig. 98. Pour distinguer les antiparticules on utilise fréquemment

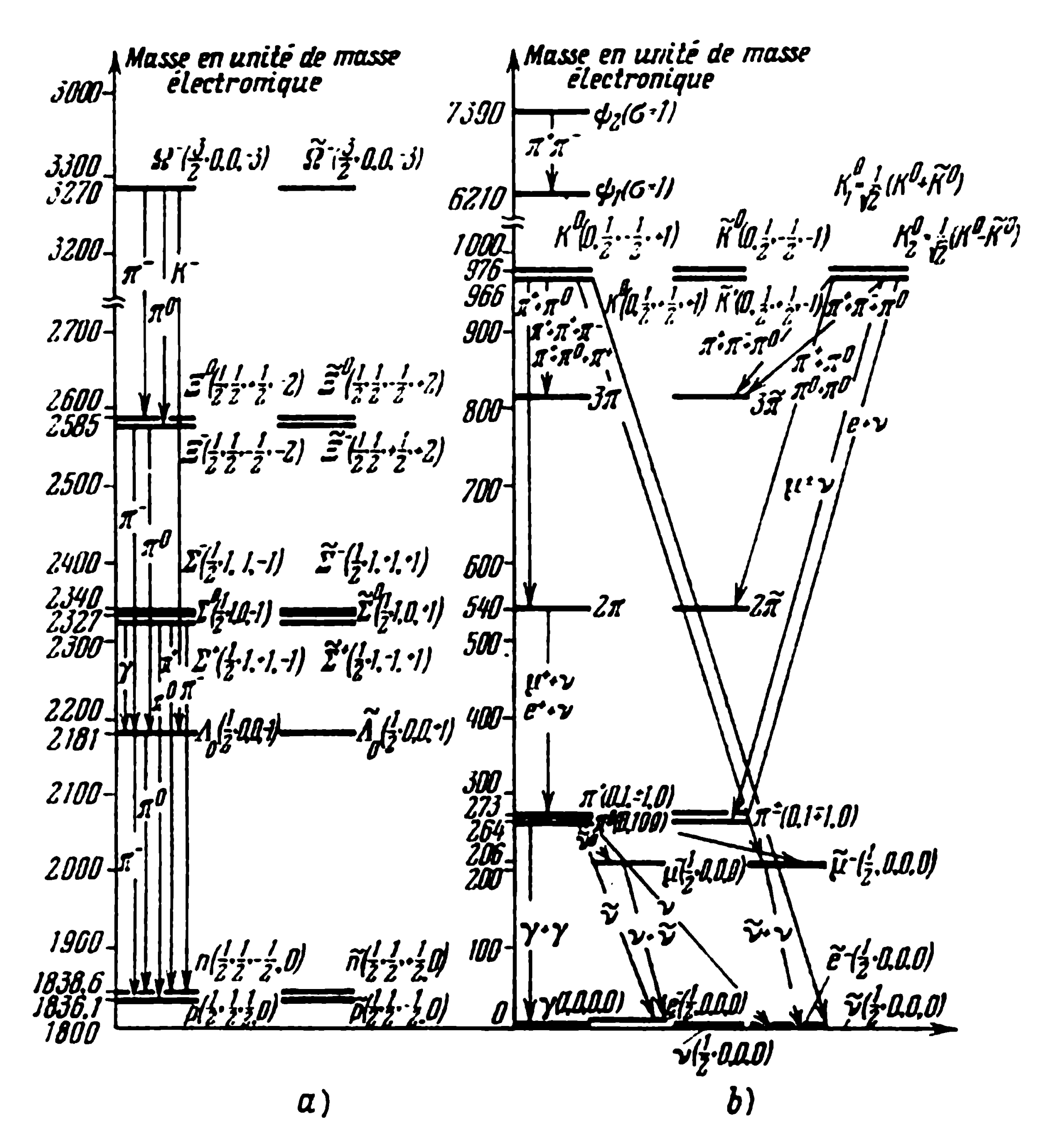


Fig. 98. Schéma des particules élémentaires et de leurs désintégrations: *a*) barions (niveaux du nucléon), *b*) mésons et leptons

le signe « ~ », par exemple $\tilde{\Lambda}_0$ — antiparticule lambda. Les mésons et les leptons sont représentés dans la partie de droite du diagramme.

Trois mésons π (π^0 et $\pi^\pm$) ont un spin $\sigma = 0$; ce sont des bosons ($N = 0$) et forment un triplet isotopique avec $T = 1$, $T_3 = 0, \pm 1$. L'étrangeté du méson π est $S = 0$. Pour les mésons K: $N = 0, \sigma = 0, S = +1, T = 1/2$, $T_3 = \pm 1/2$, et ils forment un doublet isotopique.

Dans le cas de fortes interactions entre les mésons et les baryons se manifeste la loi de conservation de l'étrangeté, c'est-à-dire que dans ces interactions $\Delta S = 0$. Ce fait se retrouve dans la loi expérimentale de la naissance par paires des particules étranges (des particules pour lesquelles $S \neq 0$). Par exemple la réaction $\pi^- + p \rightarrow \Lambda_0 + K^0$ est la réaction que l'on utilise naturellement pour produire des hypérons Λ_0 et des mésons K^0. Par contre la réaction $\pi^- + p \rightarrow \Lambda_0 + \pi^0$ est une réaction irréalisable puisque dans ce cas $\Delta S \neq 0$.

Cependant dans la désintégration des particules étranges la conservation de l'étrangeté ne se manifeste pas toujours, par exemple pour $\Lambda_0 \rightarrow p + \pi^-$, $\Delta S \neq 0$.

Le dernier groupe de particules est le groupe des leptons. A ce groupe appartiennent: l'électron, le méson μ, les deux neutrinos ν_e et ν_μ, ainsi que les antiparticules correspondantes.

Une place particulière revient au photon γ ayant un spin $\sigma = 1$.

Il n'existe pas à l'heure actuelle de systématique bien définie de ces particules et il n'est nullement évident que les notions de spin isotopique et d'étrangeté leur soient applicables.

Par contre on a enregistré dans la systématique des baryons et des mésons (on confond souvent ces particules fortement actives sous le nom générique de adrons) des progrès tellement importants que l'existence de l'hypéron Ω^-, sa masse et son étrangeté ont pu être prédites par la théorie (Gell-Mann, 1961).

Ces questions se situent en dehors du cadre de notre cours et ce paragraphe n'avait pour objet que de montrer que les notions fondamentales de la mécanique quantique, comme le spin σ d'une particule et son spin isotopique T, conservent toute leur valeur dans le domaine des particules élémentaires.

CHAPITRE XXV

CONCLUSION

§ 137. Schéma formel de la mécanique quantique

Dans ce cours consacré aux principes de la mécanique quantique nous n'avons pas cherché à ce que l'exposé en soit strictement déductif. La belle logique d'un exposé déductif conduit inévitablement à l'abstraction qui, elle, masque les bases expérimentales des différents principes généraux. Mais maintenant que nous en sommes à la fin du cours il est tout indiqué de résumer en guise de conclusion aussi bien les principes généraux que les tâches de la mécanique quantique.

La mécanique quantique étudie les ensembles statistiques de microparticules et élabore des solutions à trois problèmes majeurs concernant:

1) la détermination des valeurs possibles des grandeurs physiques (déterminations des spectres de grandeurs),

2) le calcul de la probabilité de trouver certaines valeurs de ces grandeurs dans un ensemble de microparticules,

3) l'étude de l'évolution des ensembles dans le temps (mouvement des particules).

L'appartenance d'une microparticule à un certain ensemble est caractérisée en mécanique quantique, dans les cas simples, par une fonction d'onde ψ.

Cette fonction d'onde est une fonction d'un *ensemble complet de grandeurs*, que nous désignerons par x[1]. Le nombre de grandeurs nécessaires pour former un ensemble complet dépend de la nature du système et est égal au *nombre de ses degrés de liberté*. Suivant que l'on choisit tel ou tel autre ensemble de grandeurs jouant le rôle d'arguments de la fonction d'onde, on exprime l'état dans telle ou telle autre *représentation*.

Le symbole de la fonction d'onde est affecté d'un indice (n), par exemple $\psi_n(x)$, qui sert à indiquer un autre ensemble utilisé pour définir la fonction d'onde elle-même (et que bien souvent on omet).

Un ensemble statistique défini par une fonction d'onde bien déterminée est dit ensemble *pur*. Par contre un ensemble qui ne peut être défini

[1]) On ne doit pas nécessairement assimiler ici x à une ou à plusieurs coordonnées. Nous désignons par x n'importe quelle collection de variables, qu'elles soient discrètes ou continues, mais qui forment un ensemble complet.

par une fonction d'onde bien déterminée est dit ensemble *mixte*. Un ensemble mixte est caractérisé par une *matrice de densité*.

La propriété la plus essentielle des ensembles quantiques purs se manifeste dans le principe de superposition: *lorsque deux états possibles sont définis par les fonctions d'onde* ψ_1 *et* ψ_2, *il existe toujours un troisième état défini par la fonction d'onde*

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2, \tag{I}$$

c_1 *et* c_2 *étant des amplitudes arbitraires.*

D'autre part toutes les corrélations entre grandeurs physiques s'expriment en mécanique quantique à l'aide d'opérateurs linéaires auto-conjugués qui sont tels qu'*à toute grandeur physique réelle* L *on assigne un opérateur linéaire auto-conjugué* $\hat{L}$.

Pour relier les grandeurs physiques représentées par des opérateurs aux grandeurs mesurables on utilise des *formules déterminant la valeur moyenne* $\bar{L}$ *de la grandeur considérée dans l'état* ψ. Ces formules sont de la forme

$$\bar{L} = (\psi, \hat{L}\psi) \tag{II}$$

avec la condition de normation [1]:

$$1 = (\psi, \psi).$$

Ayant défini la valeur moyenne, on arrive à déterminer les spectres de la grandeur L, c'est-à-dire toutes ses valeurs possibles. Pour ce faire, on cherche à déterminer tous les états dans lesquels la grandeur L présente une seule valeur bien déterminée, donc des états dans lesquels $\overline{(\Delta L)^2} = 0$. Cette condition conduit à l'établissement de l'équation des fonctions propres de l'opérateur $\hat{L}$ (cf. § 20):

$$\hat{L}\psi_L(x) = L\psi_L(x). \tag{III}$$

On en tire le spectre de L (continu ou discret) et les états propres correspondants $\psi_L(x)$. On admet que les *valeurs propres de l'opérateur* $\hat{L}$ *sont précisément les valeurs expérimentales de la grandeur* L.

Comme les fonctions propres forment un système de fonctions orthogonales, toute fonction d'onde $\psi(x)$ peut être développée en un spectre suivant les fonctions propres $\psi_L(x)$:

$$\psi(x) = \sum_L c(L)\, \psi_L(x), \tag{137.1}$$

avec

$$c(L) = (\psi_L, \psi), \tag{137.2}$$

[1]) Nous désignons par le symbole $(u, \hat{L}v)$ un « produit scalaire » de u et de $\hat{L}v$, qui dans le cas de variables continues se présente sous forme d'une intégrale: $(u, \hat{L}v) = \int u^* \hat{L}v\, dx$, et dans le cas de variables discrètes sous forme d'une somme $(u, \hat{L}v) = \sum_n \sum_m u_n^* L_{nm} v_m$.

dans le cas où le spectre de L est continu, le signe Σ doit être remplacé par le signe intégrale $\int dL \ldots$

Cette décomposition spectrale se réalise effectivement dans les dispositifs qui décomposent l'ensemble $\psi(x)$ en plusieurs sous-ensembles $\psi_L(x)$, notamment dans les appareils de mesure des grandeurs L.

La probabilité de trouver dans un ensemble défini par la fonction d'onde $\psi(x)$ une valeur donnée L est égale à $|c(L)|^2$ (dans le cas d'un spectre continu $|c(L)|^2$ est la densité de probabilité).

D'autre part $c(L)$ est la fonction d'onde de ce même ensemble, mais donnée dans la représentation en « L ». Autrement dit les fonctions $c(L)$ et $\psi(x)$ représentent un seul et même ensemble quantique. De ce point de vue on peut considérer que les formules (137.1) et (137.2) servent au changement de coordonnées de la fonction d'onde, en faisant intervenir un opérateur unitaire $\hat{S}$ dont les éléments de matrice $S(L, x)$ sont égaux à $\psi_L(x)$.

La quatrième particularité importante de la mécanique quantique concerne l'évolution dans le temps des ensembles quantiques; on détermine l'évolution dans le temps d'une fonction d'onde décrivant un ensemble donné à l'aide de l'équation de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi, \tag{IV}$$

où l'opérateur $\hat{H}$ est le hamiltonien du système, qui ne dépend que de la nature du système et de l'espèce des champs extérieurs auxquels est soumis le système. Dans le cas où ces champs extérieurs sont constants dans le temps l'opérateur $\hat{H}$ sera l'opérateur de l'énergie totale du système. En général

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}, \tag{137.3}$$

où $\hat{T}$ est l'opérateur de l'énergie cinétique et $\hat{U}$ un opérateur représentant l'énergie potentielle ou une fonction de forces.

L'opérateur $\hat{T}$ est une fonction de l'opérateur de l'impulsion $\hat{P}$. L'expérience montre qu'en l'absence de toute force magnétique

$$\hat{T} = \sum_k \frac{\hat{P}_k^2}{2m_k}, \tag{137.4}$$

où $\hat{P}_k$ est l'impulsion de la k-ième particule et m_k sa masse. En présence d'un champ magnétique on doit remplacer $\hat{P}_k$ par

$$\hat{\Pi}_k = \hat{P}_k - \frac{e}{c} \mathrm{A}_k, \tag{137.5}$$

où A_k est le potentiel vecteur au point où se trouve la k-ième particule.

De l'équation de Schrödinger (IV) et de la définition de la valeur moyenne d'une grandeur (II) il s'ensuit que

$$\frac{d\overline{L}}{dt} = \left(\psi, \frac{d\hat{L}}{dt}\,\psi\right) + (\psi, [\hat{H}, \hat{L}]\,\psi). \qquad (137.6)$$

Par suite l'opérateur $\frac{d\hat{L}}{dt}$ représentant la dérivée par rapport au temps de la grandeur L est de la forme

$$\frac{\partial \hat{L}}{\partial t} = \frac{\partial \hat{L}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{L}], \qquad (137.7)$$

où $[\hat{H}, \hat{L}] = \frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{L} - \hat{L}\hat{H})$ sont les crochets de Poisson.

Les intégrales de mouvement sont caractérisées par ce que

$$\frac{d\hat{L}}{dt} = 0. \qquad (137.8)$$

En l'absence de forces extérieures, les plus importantes intégrales de mouvement sont: l'énergie, l'impulsion totale du système

$$\hat{\boldsymbol{P}} = \sum_k \hat{\boldsymbol{P}}_k = -i\hbar \sum_k \nabla_k \qquad (137.9)$$

et le moment cinétique

$$\hat{\boldsymbol{M}} = \sum_k [\mathbf{r}_k \cdot \hat{\boldsymbol{P}}_k] + \sum_k \hat{\boldsymbol{S}}_k, \qquad (137.10)$$

$\hat{\boldsymbol{S}}_k$ est le moment de spin de la k-ième particule.

On arrive à déterminer la forme de l'opérateur $\hat{\boldsymbol{P}}$ en remarquant qu'il représente une quantité qui est une intégrale de mouvement, ce qui revient à dire qu'il commute avec l'opérateur $\hat{H}$, à condition qu'il n'y ait pas de forces extérieures au système. Sur la base des opérateurs $\hat{\boldsymbol{P}}_k$ et $\mathbf{r}_k$ on peut bâtir d'autres opérateurs plus complexes dont la signification physique peut avoir un caractère très spécial. Par conséquent la forme des opérateurs les plus importants se détermine automatiquement dès qu'on aura postulé la forme de l'opérateur de Hamilton (donc celle de l'équation de Schrödinger).

La dernière hypothèse en usage en mécanique quantique est celle qui concerne les systèmes de particules identiques. *C'est le principe d'identité.* Selon ce principe la permutation de n'importe quelle paire de particules (k, j) n'entraîne pas l'apparition d'un nouvel état physique. En termes de mathématiques ce principe s'exprime sous forme d'une condition imposée aux fonctions d'onde

$$\hat{P}_{kj}\,\Psi = \lambda\Psi, \qquad (V)$$

où $\lambda = \pm 1$ est la valeur propre de l'opérateur de permutation $\hat{P}_{kj}$. Cette condition implique la subdivision de tous les états en deux grandes classes:

$$\Psi = \Psi_s \quad \text{(symétriques)}, \tag{137.11}$$

$$\Psi = \Psi_a \quad \text{(antisymétriques)}. \tag{137.11'}$$

D'autre part il résulte de l'équation de Schrödinger que la symétrie ne peut changer au cours du temps. Par suite l'appartenance des particules à la sorte « s » ou à la sorte « a » ne dépend que de la nature des particules. Les particules dont l'état est décrit par des fonctions d'onde antisymétriques Ψ_a sont appelées particules de Fermi. Ces particules de Fermi sont soumises au principe de Pauli, qui est un corrolaire des propriétés des ensembles décrits par des fonctions d'onde antisymétriques.

Les particules dont l'état est caractérisé par des fonctions d'onde symétriques Ψ_s sont appelées particules de Bose.

Nous voyons donc que la mécanique quantique repose sur cinq idées fondamentales: (I) le principe de superposition des états, (II) la détermination de valeurs moyennes, (III) l'interprétation des valeurs propres comme les seules valeurs possibles, (IV) l'équation de Schrödinger, (V) le principe d'identité des particules de même espèce. Les fondements physiques de ces différentes idées ont été développés dans notre cours.

§ 138. Formulation de la mécanique quantique selon Feynman

Dans le paragraphe précédent nous avons donné un schéma formel de la mécanique quantique qui est universellement admis. Ce schéma se fonde sur l'équation de Schrödinger et le passage de la mécanique classique à la mécanique quantique utilise le formalisme de Hamilton.

Il existe cependant une formulation différente de la mécanique quantique, due à Feynman (1942)[1]. L'approche de Feynman ne se base pas sur l'équation de Schrödinger et au lieu d'utiliser le formalisme de Hamilton, on fait appel à la méthode de Lagrange[2].

Au cœur de l'approche de Feynman on trouve la notion de *propagateur* $K(q, t; q_0, t_0)$ à l'aide duquel on arrive à définir une fonction d'onde $\psi(q, t)$ à partir de sa valeur initiale $\psi(q_0, t_0)$ à l'instant $t = t_0$.

On peut entendre par q n'importe quelle variable dynamique caractérisant notre système à un instant t, et par q_0 on entend cette même variable à l'instant initial t_0. Avec ces notations le propagateur K est défini par la corrélation

$$\psi(q, t) = \int K(q, t; q_0, t_0)\, \psi(q_0, t_0)\, dq_0. \tag{138.1}$$

[1]) On trouvera un exposé complet de cette formulation dans le livre de R. Feynman et A. Hibbs, *Quantum mécanique and path integral*, N.Y., 1965.

[2]) Dès 1933 Dirac avait suggéré la possibilité d'appliquer la méthode de Lagrange à la mécanique quantique. Voir P. A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics* (1930).

Il est évident que le propagateur K doit satisfaire à l'équation de Schrödinger, puisque $\psi(q, t)$ satisfait à cette équation. A l'instant $t = t_0$ K doit se ramener à $\delta(q - q_0)$ afin que l'égalité (138.1) ait un sens à l'instant $t = t_0$. Pour $t_0 > t$ on pose généralement $K = 0$ (principe de causalité). Ces conditions impliquent que le propagateur K coïncide avec la fonction de retard de Green $\mathcal{G}$ de l'équation complète de Schrödinger (tenant compte des interactions).

Nous ne nous référerons plus à l'équation de Schrödinger et nous suivrons, pour calculer K, une autre voie plus adéquate à cette nouvelle notion.

Examinons d'abord les principales propriétés du propagateur K. Supposons qu'à l'instant $t = t_0$ les variables dynamiques q avaient une seule valeur bien déterminée $q = q_0$. Dans ce cas $\psi(q_0', t_0) = \delta(q_0' - q_0)$. Si à un instant t $q = q'$, nous aurons d'après (138.1)

$$\psi(q', t) = K(q', t; q_0, t_0).$$

Il s'ensuit que la quantité

$$P(q', t; q_0, t_0) = |\psi(q', t)|^2 = |K(q', t; q_0, t_0)|^2$$

représente la probabilité du passage du système de l'état $q = q_0$ dans un état $q = q'$ pendant le temps $t - t_0$ ($t_0 < t$). Le propagateur K jouit d'une propriété importante: le produit de plusieurs propagateurs est un nouveau propagateur. En prenant $\psi(q', t)$ en qualité de fonction initiale et en la substituant dans (138.1), nous obtenons

$$K(q, t; q_0, t_0) = \int K(q, t; q'', t'') K(q'', t''; q_0, t_0)\, dq''. \quad (138.2)$$

L'expression (138.2) montre que le passage du système de l'état q_0, dans lequel il se trouvait à l'instant t_0 dans l'état q où il se trouve à l'instant t ($t > t_0$) peut être considéré comme comportant deux étapes. Lors de la première étape le système passe à l'instant t'' ($t_0 < t'' < t$) dans un état intermédiaire q'' quelconque, et ce n'est qu'après que le système atteint à l'instant t son état final q.

Il va de soi que rien ne nous empêche de subdiviser à volonté l'intervalle (t, t_0). Subdivisons-le en N intervalles de temps: $(t_0, t_1), (t_1, t_2), \ldots, (t_k, t_{k+1}), \ldots, (t_{N-1}, t_N)$, $t_N = t$. Désignons par q_k ($k = 0, 1, \ldots, N$) les valeurs des variables dynamiques aux instants que nous venons de définir; le propagateur K, relatif au l-ième intervalle de temps sera alors de la forme

$$K_l = K(q_{l+1}, t_{l+1}; q_l, t_l).$$

En appliquant successivement le propagateur K_l à n'importe quelle fonction initiale $\psi(q_0, t_0)$ nous obtenons l'expression suivante du propagateur correspondant à l'intervalle de temps (t_0, t):

$$K(q, t; q_0, t_0) = \int \ldots \int K(q, t; q_{N-1}, t_{N-1}) K(q_{N-1}, t_{N-1}; q_{N-2}, t_{N-2}) \ldots$$
$$\ldots K(q_2, t_2; q_1, t_1) K(q_1, t_1; q_0, t_0)\, dq_{N-1}, dq_{N-2} \ldots dq_1, \quad (138.3)$$

l'intégration est effectuée par rapport à tous les états intermédiaires (intégrale d'ordre $N-1$).

Le processus de passage successif par tous les états intermédiaires admissibles est appelé chaîne markovienne. Cependant dans la théorie classique cette chaîne est constituée non par les amplitudes de transition (comme nous l'avons obtenu dans (138.3)), mais par les probabilités de transition $P(q_{k+1}, t_{k+1}; q_k, t_k)$:

$$P(q, t; q_0, t_0) = \int \cdots \int P(q, t; q_{N-1}, t_{N-1}) P(q_{N-1}, t_{N-1}; q_{N-2}, t_{N-2}) \cdots$$
$$\cdots P(q_2, t_2; q_1, t_1) P(q_1, t_1; q_0, t_0)\, dq_{N-1}\, dq_{N-2} \ldots dq_1. \quad (138.3')$$

La figure 99 représente plusieurs « trajectoires » pouvant apparaître dans une chaîne markovienne. Nous avons mis le mot trajectoire entre guillemets, puisque tout intervalle de temps fini $\Delta t = t_{k+1} - t_k$ peut être subdivisé en intervalles plus courts $\Delta t' \ll \Delta t$. Ces intervalles peuvent être à leur tour subdivisés en intervalles de temps encore plus courts et ainsi de suite; il en résulte que les trajectoires d'une chaîne markovienne n'ont pas de tangentes continues.

Notons que la différence entre la chaîne quantique (138.3) et la chaîne classique (138.3') manifeste une fois de plus le fait qu'en mécanique quantique ce ne sont pas les probabilités elles-mêmes qui présentent une importance primordiale, mais bien les amplitudes de ces probabilités. En principe ce fait ne permet pas de réduire la mécanique quantique à une mécanique statistique classique quelle qu'elle soit.

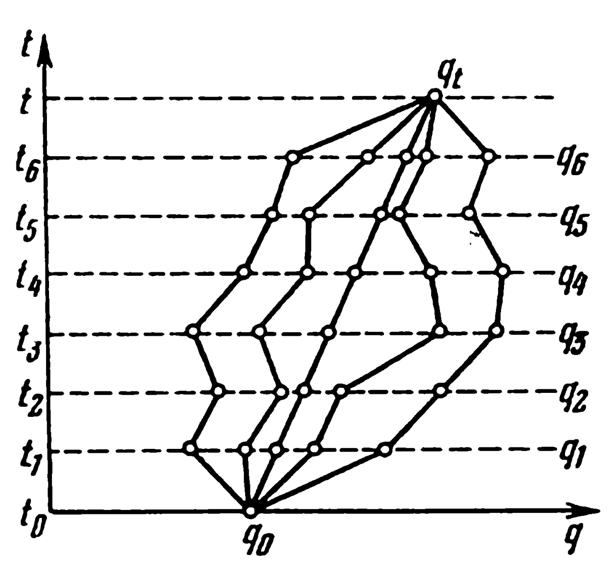


Fig. 99. Trajectoires de la particule utilisées pour l'intégration dans une chaîne markovienne.

L'intervalle de temps (t_0, t) est subdivisé en sept intervalles; les q sont les coordonnées de la particule

Il est évident que la chaîne markovienne classique (138.3') a un sens un mécanique quantique. Mais cette chaîne décrit un mouvement du système quantique qui est interrompu à tous les instants $t = t_k$ $(k = 1, 2, \cdots, N-1)$ par la mesure de ses variables dynamiques q; autrement dit le mouvement du système est interrompu par l'intervention de l'appareil de mesure. La cohérence du mouvement du système est corrompue pendant les intervalles de temps (t_{k-1}, t_k) et (t_k, t_{k+1}).

Pour trouver la forme explicite du propagateur $K(q, t; q_0, t_0)$ nous considérerons pour plus de simplicité le cas particulier du mouvement unidimensionnel d'un point matériel dans un potentiel extérieur $V(x)$.

Dans ce cas particulier $q = x$ et la fonction classique de Lagrange est de la forme

$$L(x, \dot{x}) = \frac{m}{2}\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 - V(x),$$

m est la masse de la particule, $\dot{x} = \frac{dx}{dt}$ sa vitesse. L'action S qui s'exerce durant un court intervalle de temps (t_k, t_{k+1}) est égale à

$$S(x_{k+1}, t_{k+1}; x_k, t_k) = \int_{t_k}^{t_{k+1}} L(x, \dot{x})\, dt.$$

Démontrons maintenant que si le propagateur quantique K relatif à un intervalle de temps infiniment court $\Delta t = t_{k+1} - t_k$ est supposé être de la forme

$$K(x_{k+1}, t_{k+1}; x_k, t_k) = C \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left[\frac{m}{2}\left(\frac{x_{k+1} - x_k}{\Delta t}\right)^2 - V(x_k)\right]\Delta t\right\}, \quad (138.4)$$

la fonction d'onde $\psi(x, t)$ définie par (138.1) satisfait à l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \psi(x, t) + V(x)\,\psi(x, t). \quad (138.5)$$

Remarquons que la quantité $\frac{x_{k+1} - x_k}{\Delta t}$ est une approximation de la vitesse de la particule pendant l'intervalle de temps (t_k, t_{k+1}) et C est un facteur de normation qui est déterminé par la condition que $K = \delta(x_{k+1} - x_k)$ pour $\Delta t \to 0$. On trouve aisément que

$$C = \left(\frac{m}{2\pi i\hbar\, \Delta t}\right)^{1/2}. \quad (138.6)$$

Substituons (138.4) dans (138.1) et posons le résultat de cette substitution $q_0 = x - \xi$, $q - q_0 = x - x_0 = \xi$, $t = t_0 + \Delta t$. D'autre part

$$\psi(x_0, t_0) = \psi(x - \xi, t_0) = \psi(x, t_0) - \frac{\partial \psi(x, t_0)}{\partial x}\xi + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \psi(x, t_0)}{\partial x^2}\xi^2 + \ldots$$

et

$$\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}V(x)\,\Delta t\right\} = 1 + \frac{1}{i\hbar}V(x)\,\Delta t + \ldots$$

L'expression (138.1) devient alors

$$\psi(x, t_0 + \Delta t) = C \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \exp\left(\frac{i}{\hbar}\frac{m}{2\Delta t}\xi^2\right)\left[1 + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{i\hbar}V(x)\Delta t + \ldots\right] \times \left[\psi(x, t_0) - \frac{\partial\psi(x, t_0)}{\partial x}\xi + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2}\frac{\partial^2\psi(x, t_0)}{\partial x^2}\xi^2 + \ldots\right]. \qquad (138.7)$$

Profitant de ce que $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{iaz^2}\,dz = \sqrt{\frac{i\pi}{a}}$, on calcule facilement le deuxième membre de la formule (138.7). L'intégrale qui a en facteur $\psi(x, t_0)$ vaut 1 en vertu de la normation (138.6). L'intégrale du terme linéaire en ξ est égale à zéro. L'intégrale renfermant ξ^2 vaut $-\frac{1}{i\hbar}\frac{\hbar^2}{2m}\Delta t$. Les termes de puissances plus élevées en ξ tendent vers zéro plus vite que $(\Delta t)^{3/2}$. En rassemblant les résultats des intégrations et en remarquant que $\frac{1}{\Delta t}\left[\psi(x, t_0 + \Delta t) - \psi(x, t_0)\right] \to \frac{\partial\psi(x, t)}{\partial t}$ (nous avons remplacé t_0 par t puisque pour $\Delta t \to 0$ ils ne se laissent plus distinguer) nous retrouvons, à partir de (138.1) et (138.4), pour la fonction d'onde $\psi(x, t)$ l'équation de Schrödinger (138.5). On a démontré ainsi que la méthode du propagateur (méthode de Lagrange) est équivalente à l'utilisation de l'équation de Schrödinger qui est l'analogue de la méthode de Hamilton-Jacobi en mécanique classique.

D'après ce qui vient d'être dit, nous pouvons écrire une expression du propagateur pour un intervalle de temps fini (t_0, t). En multipliant les propagateurs (138.4) correspondant aux intervalles de temps intermédiaires (t_k, t_{k+1}) et en intégrant par rapport aux valeurs intermédiaires x_k des variables, il vient

$$K(x, t; x_0, t_0) = \lim_{\substack{N\to\infty \\ \Delta t\to 0}} \int \ldots \int \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\sum_{k=1}^{N-1}\left[\frac{m}{2}\left(\frac{x_{k+1} - x_k}{\Delta t}\right)^2 - \right.\right.$$

$$\left.\left. - V(x_k)\Delta t\right]\right\} \times C^{\frac{N}{2}}\,dx_1\,dx_2\ldots dx_{N-1}. \qquad (138.8)$$

Cette limite de l'intégrale multiple est appelée intégrale fonctionnelle. En remarquant que pour une subdivision infiniment fine de l'intervalle (t_0, t) la quantité $\frac{x_{k+1} - x_k}{\Delta t}$ peut être assimilée à la vitesse $\frac{dx}{dt} = \dot{x}$ et en

désignant l'élément du volume d'intégration $C^{\frac{N}{2}}\, dx_1 \ldots dx_{N-1}$ par $d\,[x]$ nous pouvons écrire le résultat (138.8) sous une forme compacte

$$K(x, t; x_0, t_0) = \int d\{x\} \exp\left|\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} L(x, \dot{x})\, dt\right|. \qquad (138.9)$$

L'intégrale se trouvant dans l'exposant de l'exponentielle représente l'action classique

$$S = \int_{t_0}^{t} L(x, \dot{x})\, dt. \qquad (138.10)$$

L'intégration dans la formule (138.9) est étendue non seulement aux trajectoires classiques correspondant à l'extrémum de l'intégrale (138.10) mais à toutes les autres trajectoires reliant les points (t_0, x_0) et (t, x).

La présentation du propagateur sous forme d'une intégrale fonctionnelle des trajectoires (138.9) permet de comprendre pourquoi, à la limite classique, on ne peut étudier que des trajectoires classiques. En effet, si le système considéré peut être décrit par la mécanique classique, l'action S est alors très grande devant la constante de Planck $\hbar$. Considérons une trajectoire qui ne peut être une solution des équations de mouvement classiques. N'importe quel changement de trajectoire donne lieu à une très forte variation du rapport $S/\hbar$ figurant dans la formule (138.9) et à une rapide oscillation de l'amplitude. En définitive les contributions de toutes ces trajectoires s'annihilent mutuellement. C'est pour cette raison qu'à la limite classique on peut ignorer ces trajectoires.

Cependant au voisinage d'une trajectoire décrite par les équations de mouvement classiques il en va tout autrement. Comme l'action y est extrémale $\delta S = 0$, de petits écarts à la trajectoire ne font pas varier la valeur de S. De ce fait les contributions des différentes trajectoires à la valeur du propagateur ne se détruisent pas mutuellement, puisqu'elles sont de phases peu différentes, la phase étant égale ici à $S_{cl}/\hbar$. Aussi dans l'approximation classique le propagateur (138.9) n'est différent de zéro que pour les trajectoires où l'action est extrémale. Mais c'est précisément le résultat classique selon lequel tout corps se meut suivant la trajectoire de moindre action $\delta S = 0$.

Pour conclure ce paragraphe nous donnerons deux exemples d'un calcul explicite du propagateur $K(x, t; x_0, t_0)$ d'une particule en mouvement libre et d'un oscillateur. Dans le premier cas la fonction de Lagrange L est

$$L(x, \dot{x}) = \frac{m}{2}\dot{x}^2.$$

L'intégrale fonctionnelle correspondante s'obtient en posant dans (138.8) $V(x_k) = 0$. Mettons à profit une propriété élémentaire de l'intégrale

$$C^2(\Delta t)\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\,\frac{m}{2}\left[\frac{(x-x_1)^2}{\Delta t}+\frac{(x_1-x_0)^2}{\Delta t}\right]\right\} dx_1 =$$

$$= C(2\,\Delta t)\exp\left[\frac{i}{\hbar}\,\frac{m}{2}\,\frac{(x-x_0)^2}{2\,\Delta t}\right],$$

C étant défini par la formule (138.6). En appliquant cette formule successivement $(N-1)$ fois on obtient

$$K(x, t; x_0, t_0) = \left(\frac{m}{2\,\pi i\hbar\,(t-t_0)}\right)^{1/2} \exp\left[\frac{i}{\hbar}\,\frac{m}{2}\,\frac{(x-x_0)^2}{t-t_0}\right]. \qquad (138.11)$$

Ce résultat peut être facilement généralisé pour le cas tridimensionnel

$$K(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}_0, t_0) = \left(\frac{m}{2\,\pi i\hbar\,(t-t_0)}\right)^{3/2} \exp\left[\frac{i}{\hbar}\,\frac{m}{2}\,\frac{(\mathbf{x}-\mathbf{x}_0)^2}{t-t_0}\right]. \qquad (138.12)$$

Comme on pouvait s'y attendre la formule (138.12) coïncide $\left(\text{au facteur } -\frac{i}{\hbar} \text{ près}^{1)}\right)$ avec la fonction retardée de Green de l'équation libre de Schrödinger (cf. Annexe XIV).

Dans le cas de l'oscillateur harmonique la fonction de Lagrange est

$$L(x, \dot{x}) = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 - \omega_0^2 x^2),$$

où ω_0 est la fréquence propre de l'oscillateur.

Le calcul du propagateur K de ce lagrangien effectué à l'aide d'approximations multiples (138.8) est assez compliqué. Aussi utilisons-nous ici l'artifice suivant.

Procédons à un changement de variables dans (138.9) en posant

$$x(t) = x_{\text{cl}}(t) + y(t),$$

$x_{\text{cl}}(t)$ est la trajectoire classique passant par le point initial (x_a) et le point terminal (x_b). Il est évident que $y(t_a) = y(t_b) = 0$. Si le lagrangien est quadratique par rapport aux coordonnées et aux vitesses, on peut présenter l'action S sous la forme suivante:

$$S[x(t)] = S_{\text{cl}}(x_a, x_b) + S'[y(t)],$$

[1]) Le facteur $(-i/\hbar)$ provient des normations différentes du propagateur $K(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}_0, t_0)$ et de la fonction de Green $g(\bar{\mathbf{x}}-\mathbf{x}_0, t-t_0)$. On s'en rendra aisément compte en identifiant l'équation (2) de l'annexe XIII avec l'équation du propagateur libre

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}+\frac{\hbar^2}{2\,m}\nabla^2\right)K(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}_0, t_0) = -\frac{\hbar}{i}\,\delta(\mathbf{x}-\mathbf{x}_0)\,\delta(t-t_0).$$

où $S_{cl}(x_a, x_b) = S[x_{cl}(t)]$, et S' est une action supplémentaire qui ne dépend que de $y(t)$ [1]). Le propagateur $K(x_b, t_b; x_a, t_a)$ se laisse présenter maintenant sous la forme

$$K(x_b, t_b; x_a, t_a) = \\ = \exp\left[\frac{i}{\hbar} S_{cl}(x_a, x_b)\right] \int d\{y(t)\} \exp\left[\frac{i}{\hbar} S'[y(t)]\right]. \quad (138.13)$$

Nous avons donc réussi à expliciter la dépendance du propagateur avec les coordonnées des points initial et terminal (x_a et x_b). Si le lagrangien du système est indépendant du temps, l'intégrale fonctionnelle subsistant dans (138.13) n'est fonction que de la différence $t_b - t_a$. Dans certains cas la forme de cette fonction peut être déterminée sans avoir à calculer l'intégrale le long des trajectoires.

Pour un oscillateur harmonique $S_{cl}(x_a, x_b)$ se présente comme suit

$$S_{cl}(x_a, x_b) = \frac{m\omega_0}{2\sin\omega_0 T}\left[(x_a^2 + x_b^2)\cos\omega_0 T - 2x_a x_b\right],$$

avec $T = t_b - t_a$.

La formule du propagateur s'écrit alors de la façon suivante

$$K(x_b, t_b; x_a, t_a) = \\ = F(T)\exp\left\{\frac{im\omega_0}{2\hbar\sin\omega_0 T}\left[(x_a^2 + x_b^2)\cos\omega_0 T - 2x_a x_b\right]\right\}. \quad (138.14)$$

La fonction $F(T)$ peut être déterminée en exigeant que le propagateur de l'oscillateur harmonique (138.14) se ramène pour $\omega_0 \to 0$ au propagateur d'une particule en mouvement libre (138.11). Le calcul montre que

$$F(T) = \left(\frac{m\omega_0}{2\pi i\hbar\sin\omega_0 T}\right)^{1/2}.$$

La connaissance du propagateur fournit pratiquement toute l'information requise pour une description quantique du système. Avant tout on peut déterminer à l'aide du propagateur les probabilités de transition entre les différents états du système, ainsi que les fonctions d'onde et le spectre d'énergie. Nous n'examinerons pas ici ces questions puisque leur description détaillée se trouve dans l'ouvrage de Feynman et Hibbs cité plus haut.

Notons pour conclure cette brève revue de l'approche de Feynman à la mécanique quantique que bien que cette méthode ne donne lieu à aucune découverte dans le domaine de la mécanique quantique, elle présente des avantages indiscutables quant à la clarté des conceptions physiques et établit une liaison plus étroite avec la description classique des phénomènes quantiques.

---

[1]) Les termes renfermant le produit $x_{cl}(t)y(t)$ une fois intégrés par rapport au temps donnent une contribution nulle.

§ 139. Questions de méthodologie. Fonction d'onde et ensembles quantiques

Les nouvelles idées physiques qu'avança la mécanique quantique ont donné lieu dans les années trente à des controverses acharnées entre les représentants des différentes conceptions philosophiques.

Ces discussions se prolongeaient encore dans les années d'après-guerre et n'ont pas été inutiles, puisqu'elles ont permis d'éclaircir plusieurs aspects importants du problème général concernant l'interprétation des principes généraux de la mécanique quantique et des conclusions qui en découlent relatives à la méthodologie scientifique. Les physiciens soviétiques ont apporté une contribution appréciable à l'éclaircissement de ces fondements.

C'est l'interprétation du sens de la fonction d'onde ψ qui fut l'objet des discussions les plus âpres. La question qui se posait était la suivante: la fonction d'onde donne-t-elle une description complète et objective de la réalité physique ou ne sert-elle à l'observateur qu'en qualité de « calepin » pour enregistrer des informations? Est-ce que la fonction décrit vraiment l'état d'une particule ou d'un ensemble?

Un autre objet de discussions était le problème de la causalité en mécanique quantique. La mécanique quantique est en effet une théorie statistique. On a exprimé des points de vue fort différents sur le caractère statistique de la mécanique quantique et nombreux étaient ceux qui estimaient que ce caractère statistique devait être justifié sur la base d'une mécanique strictement déterministe.

L'existence de nombreux points de vue sur ces problèmes provenait pour une part d'un manque de confiance dans la mécanique quantique, et pour une autre part d'une analyse insuffisante de certaines conclusions auxquelles aboutit la mécanique quantique et qui semblaient paradoxales.

Actuellement il n'y a aucune raison de ne pas faire confiance à la mécanique quantique. La puissance de ses méthodes s'est pleinement révélée aussi bien dans la physique atomique que dans la physique nucléaire. Ayant renoncé à la description du mouvement de particules le long de trajectoires, qui était des siècles durant la conception scientifique idéale, nous n'avons perdu que quelques illusions. A leur place est apparue une splendide harmonie de corrélations régissant le microcosme.

Un exposé du contenu de ces vieilles discussions ne présente aujourd'hui qu'un intérêt historique [1]). Aussi nous nous contenterons dans ce qui suit de répondre aux questions posées ci-dessus, en partant du concept d'ensemble quantique qui a servi de base à l'exposé de ce cours.

Notons que du point de vue de la méthodologie ce concept diffère de la conception de l'école de Copenhague qui est plus largement répandue en ce qu'elle réserve à l'observateur un rôle plus modeste, et ne se lasse

---

[1]) Voir par exemple la 4ième édition de notre cours parue en russe en 1963.

pas de faire ressortir le caractère objectif des ensembles quantiques et des lois qui les régissent [1]).

Le concept d'ensembles quantiques est très proche de celui de l'ensemble classique de Gibbs que l'on connaît bien grâce à l'étude de la thermodynamique statistique. Dans l'ensemble de Gibbs le microsystème est en interaction avec un thermostat macroscopique $\mathcal{M}$ porté à la température θ. La probabilité $W_\theta(\mathcal{P}, Q)$ d'obtenir tel ou tel résultat d'une mesure des variables dynamiques $(\mathcal{P}, Q)$ du microsystème se rapporte à un ensemble résultant d'une répétition indéfinie de situations que créent les microsystèmes μ et le thermostat $\mathcal{M}$, autrement dit il s'agit d'une reproduction indéfinie des systèmes μ se trouvant dans des conditions macroscopiques constantes, déterminées par le thermostat porté à la température θ. En conséquence la probabilité $W_\theta(\mathcal{P}, Q)$ comporte non seulement les caractéristiques $(\mathcal{P}, Q)$ du microsystème, mais encore la caractéristique de l'ambiance macroscopique — la température θ du thermostat.

En parfaite analogie avec l'ensemble classique de Gibbs un ensemble quantique s'obtient par une répétition indéfinie de situations créées par un seul et même microsystème μ (et non par un seul exemplaire de ce système!) placé dans un seul et même entourage macroscopique $\mathcal{M}$.

Ainsi on considère en mécanique quantique le microsystème μ en liaison avec son entourage $\mathcal{M}$ qui lui « impose » son état dans la signification quanto-mécanique de ce terme.

Cependant à la différence d'un ensemble classique, cet état est décrit non par une probabilité quelconque, mais par l'amplitude de probabilité $\psi_{\mathcal{M}}(Q)$, donc par une fonction d'onde, ou dans le cas plus général, par une matrice de densité $\rho_{\mathcal{M}}(Q,Q')$ (cf. § 46). L'indice $\mathcal{M}$ caractérise l'ambiance macroscopique qui détermine l'ensemble quantique. Dans les cas les plus simples on peut ramener l'indice $\mathcal{M}$ aux nombres quantiques. Ainsi, par exemple, pour un gaz se trouvant à une température suffisamment basse, la température θ du thermostat peut être remplacée par le nombre quantique n_0 du niveau inférieur E_0 de l'atome, à condition que son énergie thermique moyenne $\frac{3}{2}k\theta$ (k est la constante de Boltzmann) soit beaucoup plus petite que l'énergie d'excitation de l'atome $\varepsilon = E_1 - E_0$; l'indice $\mathcal{M}$ peut être remplacé par l'indice p — impulsion de la particule, si l'entourage macroscopique favorise l'apparition d'une onde monochromatique de De Broglie.

Toutes les prévisions de la mécanique quantique concernent un ensemble constitué par la reproduction de l'ambiance macroscopique $\mathcal{M}$ et du microsystème μ qui s'y trouve.

La question de savoir si la fonction d'onde appartient à une seule particule est une question posée aussi mal à propos que la question de

[1]) Voir D. Blokhintsev, *Les grands problèmes de la mécanique quantique*, M., 1966 (en russe).

savoir si la probabilité de gain d'un certain lot est une caractéristique d'un billet donné de la loterie.

La fonction d'onde (ou la matrice de densité) inclut en tant que caractéristiques du microsystème μ, par exemple, ses coordonnées (Q), ainsi que les caractéristiques de l'entourage macroscopique $\mathcal{M}$ qui détermine l'état de ce microsystème.

Par conséquent la fonction d'onde $\Psi_{\mathcal{M}}(Q)$ ou la matrice de densité $\rho_{\mathcal{M}}(Q,Q')$ définissent l'appartenance du microsystème μ à un ensemble quantique bien déterminé. Quant à la probabilité de tel ou tel autre résultat d'une mesure des variables dynamiques Q, elle est déterminée par la quantité

$$dW_{\mathcal{M}}(Q) = |\Psi_{\mathcal{M}}(Q)|^2\, dQ \quad \text{ou} \quad dW_{\mathcal{M}}(Q) = \rho_{\mathcal{M}}(Q, Q)\, dQ.$$

L'ambiance macroscopique $\mathcal{M}$ peut être artificiellement créée dans le laboratoire chaque fois que l'on désire préparer des particules d'une façon déterminée, ou bien elle apparaît spontanément dans les conditions naturelles.

En ce sens la fonction d'onde $\Psi_{\mathcal{M}}(Q)$ (ou la matrice de densité $\rho_{\mathcal{M}}(Q, Q')$ est une caractéristique objective de l'ensemble quantique et pourrait être en principe déduite de mensurations. Par mensurations d'un seul et même exemplaire d'un microsystème on ne peut rétablir ni $\Psi_{\mathcal{M}}$, ni $\rho_{\mathcal{M}}$.

Les étudiants qui commencent à s'initier à la mécanique quantique posent la question de l'essence physique du phénomène consistant en une constriction du paquet d'ondes lors des mesures, quand après mesure d'une variable dynamique $L = L_n$ la fonction d'onde $\Psi(Q)$ initiale se transforme en une fonction d'onde ψ_n qui est la fonction propre de l'opérateur $\hat{L}$:

$$\Psi_{\mathcal{M}}(Q) \sum_n = c_n\, \psi_n(Q) \to \psi_n(Q). \tag{139.1}$$

(on a mesuré $L = L_n$). A la suite d'une série de mesurations un ensemble initialement pur se transforme en un ensemble mixte (cf. § 46).

Ceux qui se contentent d'un point de vue d'information pure donnent à cette question la réponse suivante: du fait de la mensuration c'est l'information dont disposait l'observateur qui a changé, et l'observateur inscrit dans son « calepin » la nouvelle fonction ψ_n et efface l'ancienne $\Psi_{\mathcal{M}}$. Une telle interprétation pragmatiquement satisfaisante se trouve en difficulté lorsque la transition quantique se produit sans l'intervention patente de l'observateur. C'est ainsi qu'un atome radioactif se trouvant dans les conditions naturelles peut fort bien se désintégrer et la fonction d'onde $\psi_0(r)$ qui était concentrée tout entière dans le noyau se transforme en une onde divergente e^{ikr}/r: l'état ψ_0 « se concentre » dans l'état e^{ikr}/r qui est l'état propre de l'opérateur de l'impulsion $\hat{P}_r$ avec la valeur propre $p_r = \hbar k$. Quant à la nature du phénomène qui se produit alors on ne peut trouver une réponse qu'en donnant une description conjointe du mouvement du microsystème, de l'appareil de mesure, de l'analyseur

et du détecteur. Le fond de la question réside en ce que, lors de la mensuration, on détruit la cohérence des différents états ψ_n, qui avant mensuration étaient cohérents entre eux. De ce point de vue la fonction de l'analyseur réalisant la décomposition spectrale est insuffisante, car les faisceaux séparés par l'analyseur restent cohérents. Cela signifie que si à l'aide de miroirs on aurait rassemblé ces différents faisceaux en un seul, nous aurions observé une image d'interférence.

La cohérence des faisceaux est détruite par le fonctionnement du détecteur macroscopique. Ces considérations se laissent visualiser par le schéma de la fig. 100. L'ambiance macroscopique $\mathcal{M}$ détermine l'état $\Psi_{\mathcal{M}}$ du microsystème μ. L'analyseur A décompose la fonction d'onde $\Psi_{\mathcal{M}}$ de l'ensemble initial en un spectre $c_1\psi_1, c_2\psi_2, \ldots, c_n\psi_n, \ldots$ suivant une propriété L caractéristique de l'analyseur utilisé. Ensuite le microsystème exerce son action sur l'un des canaux $\mathcal{D}_1, \mathcal{D}_2, \ldots, \mathcal{D}_n, \ldots$ du détecteur $\mathcal{D}$; la particule se révèle dans un de ces canaux, le n-ième par exemple. Maintenant nous avons le droit d'affirmer que la transition quantique de l'état $\Psi_{\mathcal{M}}(x)$ à l'état $\psi_n(x)$ a bien eu lieu. Si maintenant que le détecteur a rempli sa fonction on rassemblait en groupes les particules présentant des valeurs déterminées de la propriété L: $L = L_1, L = L_2, \ldots, L = L_n, \ldots$, les fonctions d'onde correspondantes $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n, \ldots$ ne seraient plus cohérentes. Ainsi donc le principal processus de constriction de la fonction $\Psi_{\mathcal{M}} \to \psi_n$ est le changement d'état d'un système macroscopique — le détecteur. Ce processus peut être étudié par les procédés de la mécanique quantique si on inclut ce dispositif dans la description quanto-mécanique. Mais si on inclut un dispositif macroscopique dans une étude quanto-mécanique on devra décrire la situation générale par la méthode de la matrice de densité $\rho_{\mathcal{M}}$.

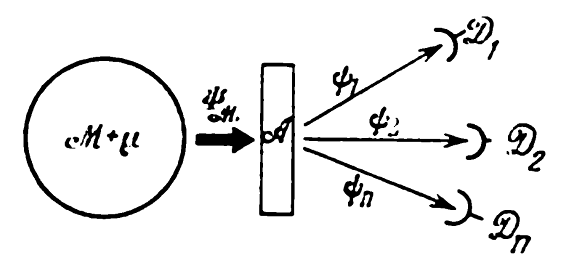


Fig. 100. Schéma des mesures en mécanique quantique: le cercle $\mathcal{M}+\mu$ représente l'ambiance macroscopique, qui fait apparaître un certain état Ψ_μ de la microparticule μ.
A analyseur décomposant $\Psi_{\mathcal{M}}$ en un spectre de la variable dynamique L mesurée:
$\psi_1\ \psi_2 \ldots \psi_n \ldots$: $\mathcal{D}_1, \mathcal{D}_2 \ldots \mathcal{D}_n \ldots$
différents canaux du détecteur $\mathcal{D}$ dont la mise en marche fixe le résultat de la mesure

Considérons deux exemples idéalisés (mais simples) de mesures de mécanique quantique.

A. Supposons que le diaphragme $\mathcal{D}$ comporte deux orifices O_1 et O_2 de diamètre d (fig. 101). On dirige sur ce diaphragme une onde de particules $\psi_0(x)$. En passant par les orifices O_1 et O_2 cette onde donne naissance à deux faisceaux diffractés $\psi_1(x)$ et $\psi_2(x)$ (on suppose que la longueur d'onde λ du faisceau incident ψ_0 est comparable au diamètre d des orifices). En raison de la cohérence des ondes $\psi_1(x)$ et $\psi_2(x)$ on voit

apparaître sur l'écran une image d'interférence. La répartition des intensités que l'on y observe est donnée par l'expression

$$I(x) = |\psi_1(x) + \psi_2(x)|^2 = |\psi_1(x)|^2 + |\psi_2(x)|^2 + 2\,\mathrm{Re}\,\psi_1^*(x)\psi_2(x).$$

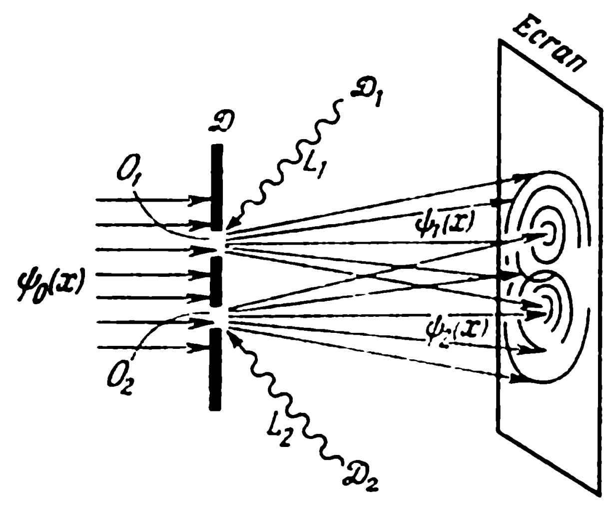


Fig. 101. L'onde $\psi_0(x)$ passe à travers deux orifices O_1 et O_2 pratiqués dans le diaphragme $\mathfrak{D}$.

A droite du diaphragme apparaît un champ $\psi(x) = \psi_1(x) + \psi_2(x)$ qui donne lieu à un effet d'interférence sur l'écran. L_1 et L_2 sont les rayons-sondes dont la diffusion permet de préciser le lieu de passage de la particule à travers le diaphragme

Le dernier terme du second membre est dû à l'interférence des faisceaux $\psi_1(x)$ et $\psi_2(x)$.

Supposons que nous voulons savoir par quel orifice est passée la particule. Le diaphragme joue le rôle d'analyseur de position de la particule ($x \approx O_1$ ou $x \approx O_2$). On doit disposer en outre d'un détecteur. En qualité de détecteurs D_1 et D_2 nous prendrons deux rayons de lumière L_1 et L_2. La longueur d'onde λ_0 de ces rayons lumineux doit être suffisamment petite pour que ces rayons détecteurs ne divergent pas par diffraction. Autrement dit ces rayons doivent être tels qu'on puisse les décrire par l'optique géométrique; ce sont donc des rayons macroscopiques classiques. Si c'est le rayon L_1 qui a été diffusé, cela signifie que la particule est passée par l'orifice O_1 et sa coordonnée x était voisine de O_1. Si c'est le rayon L_2 qui a été diffusé, c'est que la particule est passée par O_2 et sa coordonnée x est donc voisine de O_2.

Après la diffusion du rayon lumineux, l'état de la particule sera décrit non par la fonction d'onde $\psi_1(x)$ ou $\psi_2(x)$, mais par la fonction $\delta(x - x_1)$ ou $\delta(x - x_2)$ ($x_1 \approx O_1$, $x_2 \approx O_2$) et l'un des faisceaux $\psi_1(x)$ ou $\psi_2(x)$ sera anéanti. Leur cohérence sera donc elle aussi détruite.

La mesure de la coordonnée de la particule qui fait intervenir un rayon-palpeur macroscopique modifie l'ambiance macroscopique des particules caractérisées par le faisceau incident $\psi_0(x)$. Un nouvel ensemble quantique apparaît, adéquat à la nouvelle ambiance macroscopique. Dans cette nouvelle ambiance on n'observe plus sur l'écran d'image d'interférence. Il y a lieu de noter que cet exemple constitue une excellente illustration du principe de complémentarité.

B. Considérons un autre exemple de mensuration simplifiée [1]). Supposons qu'une particule μ appartienne à un ensemble dans lequel son état est décrit par l'onde stationnaire

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\left(e^{ikx} + e^{-ikx}\right) = \varphi^+(x) + \varphi^-(x),$$

[1]) Bien d'autres exemples analogues sont donnés dans le livre de D. Blokhintsev, *Les grands problèmes de la mécanique quantique*, M., 1966 (en russe).

x est la coordonnée de la particule, k est son impulsion. On voit que l'état $\varphi(x)$ est la somme cohérente de deux états $\varphi^{+}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm ikx}$, dont l'un est d'impulsion k et l'autre d'impulsion $-k$. La mensuration que l'on se propose d'effectuer consiste à déterminer les signes de l'impulsion, donc à déterminer si c'est dans l'état $\varphi^{+}(x)$ ou dans l'état $\varphi^{-}(x)$ que l'on décèlera la particule. En qualité de détecteur (jouant simultanément le rôle d'analyseur) on utilise une petite bille macroscopique $\mathcal{M}$ placée au sommet d'un cône. Pour que ce montage soit effectivement réalisable nous supposerons qu'une petite partie du cône a été tronçonnée et que dans la surface mise à nu on a fait un creux tellement petit que la petite bille qui y repose se trouve dans un état d'équilibre très voisin de l'instabilité. Un tel cône peut être caractérisé par une énergie potentielle $U(Q)$ (Q étant la coordonnée du centre de masse de la petite bille), représentée sur la fig. 102. L'énergie ΔE requise pour faire tomber la bille est supposée tellement petite que $\Delta E \ll \frac{(2p)^2}{2M}$. Cette dernière quantité est l'énergie de recul de la bille M lorsqu'elle diffuse la microparticule μ. Ayant admis que la masse M est grande et la masse μ petite, la diffusion de la particule μ s'accompagne d'un transfert d'impulsion $\pm 2p$. Du fait de l'instabilité de la bille placée au sommet du cône, elle doit, après diffusion de la microparticule, dévaler le long de la côte du cône et accumuler durant ce trajet une énergie cinétique égale à $\frac{p'^2}{2M} = U_0$. Cette énergie peut être aussi grande que l'on veut (si U_0 est grand). Ainsi le phénomène physique à l'étude commence à un niveau quantique microscopique (diffusion de la microparticule) et se transforme ensuite en un phénomène macroscopique (mouvement à grande vitesse d'une bille massive).

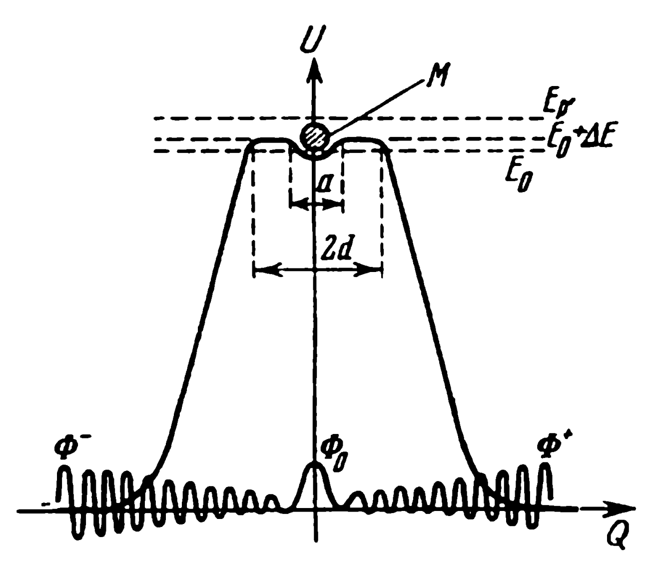


Fig. 102. Schéma du dispositif de mesure le plus simple qui soit.

Le long de l'axe des ordonnées on porte l'énergie potentielle U de la petite bille placée au sommet du cône. En abscisses on indique sa coordonnée Q. Sur ce même graphique on a représenté la fonction d'onde Φ_0 de la bille avant diffusion d'une microparticule, ainsi que sa fonction d'onde $\Phi = \Phi^{+} + \Phi^{-}$ après diffusion

Sur la fig. 102 on a représenté en plus de la courbe de l'énergie potentielle $U(Q)$ la fonction d'onde de l'état initial de la bille $\Phi_0(Q)$. En conséquence de l'interaction avec la microparticule, cette

fonction d'onde initiale évolue dans le temps et se transforme en une nouvelle fonction

$$\Phi(Q, t) = \Phi_0(Q) + \Phi^+(Q, t) + \Phi^-(Q, t),$$

le deuxième terme apparaît par suite de l'interaction avec l'onde $\psi^+(x)$, et le dernier par suite de l'interaction avec l'onde $\psi^-(x)$. La matrice de densité $\rho_{\mathscr{M}}(Q, Q', t)$ de cet exemple simplifié à l'extrême a une forme simple

$$\rho_{\mathscr{M}}(Q, Q', t) = \Phi^*(Q, t)\,\Phi(Q', t).$$

Un calcul basé sur la théorie de perturbation montre que le terme diagonal de cette matrice $\rho_{\mathscr{M}}(Q, Q, t)$ se réduit à deux termes pour de grandes valeurs de t et de $|Q| \gg a$ (a — dimension linéaire du creux au sommet du cône)

$$\rho_{\mathscr{M}}(Q, Q, t) = |\Phi^+(Q, t)|^2 + |\Phi^-(Q, t)|^2,$$

le premier terme est différent de zéro pour $Q > +a$ et le second terme pour $Q < -a$.

Cette relation implique qu'au bout d'un temps suffisamment long on verra la bille massive rouler soit sur le côté droit, soit sur le côté gauche du cône. C'est précisément là le changement qui ramène la superposition (139.1) à l'un de ses termes Φ^+ ou Φ^-. Cet exemple extrêmement simplifié illustre une caractéristique tout à fait générale de toutes les mensurations en mécanique quantique: elles commencent sur un niveau microscopique et s'achèvent par un phénomène macroscopique se produisant dans un système instable (détecteur). Elles se comportent donc à la manière d'une explosion dont la mise à feu est commandée par un microphénomène [1]).

Ce trait dominant des processus de mensuration qui est tout ce qu'il y a de trivial est passé pendant longtemps inaperçu. Bohr estimait, par exemple, que l'incorporation de l'appareil de mesure Π dans une description quantomécanique reportait la question sur un plan différent, puisque pour effectuer l'étude de la situation existante dans le système $\mu + \Pi$ il serait nécessaire de faire intervenir un autre appareil classique Π' et ainsi de suite. Cependant ce raisonnement ne tient pas compte de ce qu'en raison de l'instabilité macroscopique du détecteur le système $(\mu + \Pi)$ atteindra, spontanément, en vertu des lois de la mécanique quantique, un niveau macroscopique, et le nouvel appareil de mesure Π' ne « verra » plus que le phénomène macroscopique. Il s'ensuit des considérations ci-dessus que la situation que nous venons de décrire peut se réaliser non seulement dans un laboratoire, mais tout aussi bien spontanément dans les conditions naturelles chaque fois que des phénomènes macroscopiques se déclenchent sous l'action de phénomènes à l'échelle microscopique.

---

[1]) Le calcul complet de cette expérience est donné dans l'annexe XIV.

§ 140. Quelques questions concernant la causalité

La mécanique classique est un exemple particulièrement simple d'une théorie complètement dominée par le déterminisme. On nous a inculqué l'ideé qu'à l'aide des lois de la mécanique classique on peut prédéterminer sans ambage l'évolution ultérieure d'un système mécanique dont on connaît les caractéristiques initiales, vitesses (ou impulsions) et les coordonnées de ses différentes parties constituantes.

Au XVIII[e] siècle Laplace, enthousiasmé par la logique impeccable et la puissance de la mécanique classique, allait jusqu'à affirmer: « Donnez-moi les données initiales des particules de l'univers tout entier et je vous prédirai l'avenir. » Nous sommes loin aujourd'hui de ces espérances du monde mécaniste.

On trouve en effet dans la conception même de la mécanique classique une chose qui corrompt la portée des affirmations rigoureusement déterministes.

Il est plus qu'évident que la collecte de toutes les données initiales de l'Univers exigerait un temps infini. Aussi doit-on se limiter à l'étude de systèmes mécaniques isolés. Les prévisions basées sur la connaissance des données initiales d'un système isolé ne sont pas inconditionnelles. Elles ne seront exactes que si dans l'avenir la condition postulée de l'isolement du système ne sera pas infirmée [1]).

De même pour pouvoir tirer de la théorie du champ des conclusions concernant l'avenir il faut disposer, en plus des données initiales, de données concernant les conditions aux limites du champ considéré. Or ces dernières sont données pour l'avenir, ce qui implique le caractère conditionnel de toute prévision. Tout évoluera selon la théorie à condition que ne se produise aux frontières du champ un événement inattendu.

Ainsi le déterminisme de la physique classique est dans une certaine mesure illusoire. Il comporte des hypothèses concernant l'avenir qui ne découlent ni de la mécanique, ni de la théorie des champs.

Si on essayait de contourner cette difficulté en étendant le système à l'étude, en prenant en ligne de compte un nombre de plus en plus grand de facteurs secondaires, nous ramènerons le déterminisme le mieux intentionné à des événements fortuits et irreproductibles [2]).

Le grand physicien matérialiste L. Boltzmann a été l'un des premiers à comprendre que le recours aux méthodes statistiques permettait de dégager les lois régissant le comportement des gaz, qu'il est absolument impossible de décrire en termes de la mécanique d'un système comportant un grand nombre de particules. Dans son H-théorème justement célèbre, Boltzmann a démontré que les interactions aléatoires des particules d'un

---

[1]) Les prévisions concernant le mouvement d'un engin spatial ne seront valables qu'à la condition qu'il n'entre pas en collision avec un météore. Or le recoupement de la trajectoire de l'engin par celle d'un météore ne peut être prévu que statistiquement.

[2]) Voir à ce sujet F. Engels, *Dialectique de la Nature*.

gaz déterminent une répartition de Maxwell. Il semble qu'il n'existe pas de procédé qui permettrait de « déduire » les corrélations statistiques de corrélations déterministes. Dans le cas le plus favorable on peut arriver à leur coexistence. Dans les systèmes où le hasard joue un rôle essentiel, la « déduction » de corrélations nécessite la mise en œuvre d'hypothèses de caractère statistique. Généralement c'est l'hypothèse d'équipartition de certains états du système.

On doit reconnaître que le hasard est tout aussi capable de faire apparaître des lois que le déterminisme.

Le fondateur de la thermodynamique statistique D. Gibbs a été probablement le premier à avoir bien compris qu'il n'est pas du tout utile de chercher à retracer la voie par laquelle le hasard amène un système mécanique à un état statistiquement déterminé. Tout ce que l'on peut faire c'est de formuler quelques hypothèses et de les confronter à l'expérience.

Dans les domaines les plus divers de la science moderne, les méthodes de la statistique sont tellement répandues et ont à tel point démontré leur efficacité, que l'on ne peut plus ne pas reconnaître qu'un élément de jeu participe à la vie de l'Univers: le Hasard jouit décidément des faveurs de la Loi et nous réserve des choses inattendues et peu probables. L'aléatoire est inclus dans les fondements mêmes de la mécanique quantique, dans les concepts d'amplitude des probabilités et de la fonction d'onde ψ.

Dès que nous pénétrons dans le domaine des phénomènes quantiques nous devons oublier les illusions douillettes du déterminisme et admettre que le jeu est dans la nature. Chaque fois que se produit une transition quantique, un choix entre les différentes possibilités qui s'offrent dans la nature se fait aussitôt. La mécanique quantique prédit les probabilités des différentes possibilités qui s'offrent.

Or les différentes possibilités sont déterminées. De ce point de vue la mécanique quantique constitue un étonnant alliage des conceptions statistiques et d'un déterminisme rigoureux.

En mécanique quantique non relativiste le déterminisme se manifeste en ce que la fonction d'onde qui caractérise complètement l'état d'un ensemble quantique est assujettie à l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \hat{H}(\mathbf{x}, t)\, \psi(\mathbf{x}, t). \qquad (140.1)$$

Il s'ensuit de cette équation que l'état $\psi(\mathbf{x}, t + \Delta t)$, qui existe à un instant $t + \Delta t$ infiniment proche de l'instant précédent t, est déterminé par l'équation (140.1)

$$\psi(\mathbf{x}, t + \Delta t) = \psi(\mathbf{x}, t) - \frac{i}{\hbar} \hat{H}(\mathbf{x}, t)\, \psi(\mathbf{x}, t)\, \Delta t,$$

donc à partir de la valeur qu'avait la fonction d'onde à l'instant t.

On arrive à se faire une idée plus précise de la causalité en mécanique quantique en considérant les fonctions de Green. On sait que la fonction

d'onde $\psi(\mathbf{x}, t)$ peut être définie par l'équation intégrale qui découle de l'équation de Schrödinger

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \psi_0(\mathbf{x}, t) + \int_{-\infty}^{+\infty} g(\mathbf{x}-\mathbf{x}', t-t')\, V(\mathbf{x}', t')\, \psi(\mathbf{x}', t')\, d\mathbf{x}'\, dt'.$$

$\psi_0(\mathbf{x}, t)$ représente ici la valeur qu'avait la fonction d'onde avant l'application du potentiel $V(\mathbf{x}, t)$, $g(\mathbf{x}-\mathbf{x}', t-t')$ est la fonction de retard de Green pour l'équation libre de Schrödinger. La propriété la plus importante de cette fonction est qu'elle est nulle pour $t' > t$.

Modifions l'état du système à proximité du point $\mathbf{x}'$, t'. Nous estimerons cette modification en adjoignant à la fonction $\psi(\mathbf{x}, t)$ une variation à proximité du point $\mathbf{x}'$, t'. En prenant maintenant la dérivée fonctionnelle de $\psi(\mathbf{x}, t)$ par rapport à $\psi(\mathbf{x}', t')$ (voir annexe XII) nous obtenons

$$\frac{\delta\psi(\mathbf{x}, t)}{\delta\psi(\mathbf{x}', t')} = g(\mathbf{x}-\mathbf{x}', t-t')\, V(\mathbf{x}', t').$$

La propriété fondamentale de la fonction de Green implique que l'influence de la modification qui a été imposée au point $\mathbf{x}'$, t' sur l'état au point $\mathbf{x}$, t sera nulle si $t' > t$, c'est-à-dire si la variation $\delta\psi(\mathbf{x}', t')$ a été produite à un instant intérieur à la réponse $\delta\psi(\mathbf{x}, t)$. Cette propriété devient plus évidente encore dans la théorie quantique relativiste. L'exposé de cette théorie sort du cadre de ce cours, mais il est opportun d'indiquer ici qu'en théorie relativiste la fonction de Green n'est différente de zéro que pour

$$c(t-t') \geqslant |\mathbf{x}-\mathbf{x}'|. \tag{140.2}$$

c est la vitesse de la lumière. Conformément à cette condition la variation qui se produit au point $\mathbf{y}'$, t' ne peut être cause d'une variation au point $\mathbf{x}$, t que si ces points peuvent être reliés entre eux par un signal qui se propage à une vitesse $v = \frac{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}{t-t'} \leqslant c$. La condition relativiste (140.2) ne rejoint la condition non relativiste $t > t'$ que si l'on considère la vitesse de la lumière indéfiniment grande.

Ainsi en mécanique quantique les changements de l'état des systèmes quantiques sont reliés entre eux par la condition de causalité. Les transitions qui sont incompatibles avec le principe de causalité sont impossibles. Et celles qui le sont, sont régies par les lois de probabilité.

§ 141. Limites d'application de la mécanique quantique

Les limites d'application d'une théorie physique ne peuvent être fixées que sur la base d'une théorie plus générale qui inclut la théorie en cause, soit comme cas particulier, soit comme cas limite. Il n'existe pas actuellement de théorie des microphénomènes qui soit plus profonde et si étendue

que la mécanique quantique. Par suite les frontières de celle-ci ne peuvent être qu'esquissées. On peut affirmer avec certitude que la mécanique quantique ne peut être appliquée à l'étude de systèmes composés de particules dont la vitesse est comparable à celle de la lumière c, donc dans le domaine relativiste.

La mécanique quantique est la mécanique de systèmes ne disposant que d'un nombre fini et limité de degrés de liberté. A ce point de vue elle est analogue à la mécanique classique des systèmes de points matériels. Lorsque les vitesses des particules deviennent comparables à la vitesse de la lumière, on ne peut plus parler de système ayant un nombre fini de degrés de liberté. En effet dans ce dernier cas on doit tenir compte de ce que la vitesse de propagation des champs électromagnétiques est finie. Si au bout d'un temps Δt la distance r_{jk} entre les particules varie de Δr_{jk}, et si la vitesse relative des particules $\frac{\Delta r_{jk}}{\Delta t}$ est voisine de celle de la lumière, il faudra un intervalle de temps à peu près égal pour que le champ électromagnétique parcourt la distance Δr_{jk}. De ce fait en plus des particules on doit prendre en considération le champ électromagnétique qui est créé par ces particules et exerce sur elles son action. Cela signifie qu'on doit inclure dans le système non seulement toutes les particules (ce qui donne $3N$ degrés de liberté pour N particules sans spin et $4N$ degrés de liberté pour N particules à spin) mais également le champ électromagnétique dont l'état dépend d'un nombre infini de degrés de liberté.

Dans le cadre d'une théorie conséquente ce champ électromagnétique doit être étudié lui aussi d'un point de vue quantique, étant donné que l'impulsion et l'énergie du champ sont transmises par les photons.

Lorsque l'énergie des photons ou des particules devient plus grande que l'énergie propre m_0c^2 des particules, des particules peuvent apparaître et disparaître. Ainsi, par exemple, un photon gamma d'une énergie $\hbar\omega \geqslant 2m_0c^2$ peut disparaître en donnant naissance à une paire de particules: un électron (e^-, m_0) et un positron (e^+, m_0). Inversement, un électron et un positron peuvent donner naissance à un photon [1]).

Ces processus de transmutation peuvent être représentés par un schéma tel que

$$\gamma \rightleftarrows e^+ + e^-.$$

Dans cet exemple les particules prennent naissance ou disparaissent grâce à une interaction *électromagnétique.*

Un autre type de processus donnant naissance à des particules est celui de processus dits de *fortes* interactions. Un exemple d'interaction forte est fourni par la réaction

$$\pi^- + p \to \Lambda + K^\circ.$$

[1]) Les lois de conservation de l'impulsion et de l'énergie exigent qu'à ce processus prenne part un troisième corps (par exemple, un noyau atomique ou un autre photon).

Dans ce processus un méson π entre en collision avec un proton en donnant naissance à deux particules étranges: Λ et K°.

Les particules élémentaires se transforment les unes dans les autres également lors d'interactions *faibles*, provoquant une désintégration radioactive des particules. Par exemple, un neutron se transforme spontanément en un proton avec émission d'un électron e^{-} et d'un anti-neutrino $\tilde{\nu}_e$[1]):

$$n \to p + e^{-} + \tilde{\nu}_e.$$

Dans la désintégration positronique radioactive des noyaux peut se produire la réaction inverse à la précédente

$$p \to n + e^{+} + \nu_e.$$

Les mésons se désintègrent eux aussi, notamment,

$$\pi^{+} \to \mu^{+} + \nu_\mu, \tag{141.1}$$

$$\mu^{+} \to e^{+} + \nu_e + \tilde{\nu}_\mu. \tag{141.2}$$

Une comparaison des schémas ci-dessus montre que l'on ne peut pas considérer le neutron comme une particule complexe, composée d'un proton et d'un électron. On ne peut non plus considérer le proton comme composé d'un neutron et d'un positron. Nous avons affaire non pas à une éjection de particules toutes faites, mais à la naissance de particules nouvelles (e^{+}, e^{-}, ν) accompagnant la transformation $n \rightleftarrows p$ (de même qu'un quantum de lumière émis par un atome ne préexistait pas en tant que tel au sein de l'atome, mais prend naissance par suite de la conversion de l'énergie d'excitation en énergie rayonnante).

Les réactions (141.1) et (141.2) offrent encore un exemple de processus où les mésons se décomposent en donnant non pas des particules préexistantes qui les constitueraient, mais où il se produit une mutation donnant naissance à de nouvelles particules.

Sont particulièrement instructifs les cas où on a affaire à plusieurs schémas de désintégration. Ainsi un des mésons K° se désintègre suivant l'un des cinq schémas suivants:

$$K^0 \to 3\pi^0, \qquad 21{,}5\%,$$
$$K^0 \to \pi^+\pi^-\pi^0, \qquad 12{,}7\%,$$
$$K^0 \to \pi^\pm\mu^\mp\nu, \qquad 28{,}1\%,$$
$$K^0 \to \pi^\pm e^\mp\nu, \qquad 37{,}7\%,$$
$$K^0 \to \pi^+\pi^-, \qquad 0{,}157\%,$$

Tous ces processus n'ont rien de commun avec la mécanique d'un système de particules, puisqu'aussi bien le *nombre que la nature des particules y sont variables.* Dans ces phénomènes nous avons affaire à des sys-

[1]) Dans ces formules on utilise la notation moderne des antiparticules (~) et on tient compte de l'existence de deux types de neutrino: le neutrino électronique ν_e et le neutrino muionique ν_μ.

tèmes ayant un nombre de degrés de liberté indéfiniment grand. Les systèmes de cette espèce sont plus proches des champs que des systèmes mécaniques de particules matérielles. Dans la gamme des grandes énergies s'estompe la frontière qui nous permettait de distinguer les particules « véritables »: électrons, protons, neutrons, noyaux atomiques, atomes, etc., de photons « éphémères ». Les lois qui régissent le comportement des particules « véritables » constituent en somme le contenu de la mécanique quantique, tandis que nous avons considéré que l'étude des photons était du ressort de la théorie du champ électromagnétique [1]). L'existence de cette frontière était basée sur le fait que toutes les particules citées possèdent une masse au repos définie m_0 qu'elles restent immuables et ne peuvent prendre naissance lorsque les énergies mises en jeu sont non relativistes: $E \ll m_0 c^2$.

Par contre la masse au repos du photon est nulle, de sorte qu'en toutes circonstances le photon est une particule relativiste pouvant apparaître et disparaître lorsque l'énergie mise en jeu est aussi petite que l'on veut.

Lorsque l'énergie mise en jeu devient comparable à l'énergie de la particule au repos, toutes ces particules commencent à se comporter comme les photons: naître, disparaître et se transmuter les unes dans les autres. Aussi pour cette gamme d'énergies il est mieux approprié de parler de champs d'électrons-positrons, mésonique, protonique ou neutronique (champs « nucléoniques ») que de système de particules définies [2]).

Au cours de ces années les théoriciens ont largement contribué au développement de la théorie quantique des champs, et cependant personne n'a encore réussi à atteindre un résultat décisif.

On a constaté que l'extension de la théorie quantique du champ électromagnétique au-delà des processus les plus simples (absorption, émission et diffusion des photons) à d'autres processus électromagnétiques, y compris les interactions mutuelles des particules, se heurte à des difficultés de principe. Dans tous ces cas on se trouve en présence de photons d'énergie infiniment grande. Il apparaît aussi que de même que dans la théorie électronique classique la masse électromagnétique des particules chargées est infiniment grande.

On aboutit à ce même résultat dans la théorie de tous les autres champs. Le problème de la masse des particules se ramène, semble-t-il, au problème de la structure des particules et constitue un problème extrêmement difficile et non encore résolu.

Dans la théorie moderne un rôle particulièrement grand revient à la théorie relativiste de l'électron due à P. Dirac. Cette théorie est une généralisation de la mécanique quantique non relativiste de l'électron au cas de grandes vitesses [3]).

---

[1]) Cf. § 118.

[2]) Nous sous-entendons ici, comme pour les photons, la théorie quantique du champ électromagnétique.

[3]) L'exposé de la théorie de Dirac sort du cadre de ce livre, consacré exclusivement à la théorie non relativiste.

Cette théorie alliée à la théorie quantique du champ permet de calculer nombre de phénomènes relativistes, tels que la transformation des quanta de lumière en électrons et en positrons et la transformation inverse, la diffusion de la lumière par les électrons, etc. Elle établit la théorie complète du mouvement d'un électron rapide dans un champ extérieur, le champ coulombien du noyau atomique par exemple. Sont particulièrement dignes d'intérêt les corrections qu'imposent à ce mouvement les oscillations zéro du champ électromagnétique et la polarisation du vide. Actuellement ces effets ont été confirmés par l'expérience et mettent en évidence un fait étonnant: dans le vide se manifestent des oscillations zéro, de même qu'elles existent dans les corps solides et de plus, par suite de la naissance de paires électron-positron et de leur annihilation ultérieure, ce vide subit une polarisation. Tous ces effets ont pu être calculés par la mise en œuvre de la théorie de perturbation basée sur la petitesse de la charge électrique de l'électron.

Afin d'exclure des calculs les infinités qui apparaissent, on utilise des procédés de « renormation » qui permettent d'éliminer à chaque approximation successive les quantités infinies [1]).

L'application de ces méthodes de calcul à l'étude des interactions fortes, telle l'interaction du champ mésonique avec les nucléons, ne fournit que des résultats fort modestes. La raison en est que les seules méthodes de « renormation » ne peuvent résoudre le problème de la masse propre et de la structure des particules, puisqu'elles ne sont qu'un artifice de calcul permettant de se passer d'une explication des processus physiques se manifestant à une échelle particulièrement petite.

Les récents résultats de recherches sur l'interaction de particules à des énergies particulièrement grandes montrent à l'évidence que les baryons et les mésons possèdent une structure complexe. L'hypothèse selon laquelle ces particules sont constituées de « quarks » qui sont des particules à charge électrique fractionnaire [2]), a été confirmée aussi bien dans la systématique des particules que dans l'interprétation des résultats d'expériences sur les accélérateurs de particules modernes. Il serait prématuré de se prononcer sur la question de savoir si ces subparticules se conforment aux principes de la mécanique quantique ou si l'incursion dans les profondeurs des particules élémentaires imposera l'élaboration d'une nouvelle dynamique, comme ce fut le cas lorsque, passant au niveau subatomique, on a élaboré la mécanique quantique.

En son temps, V. Lénine avait pressenti que l'électron serait inépuisable [3]). Dans la physique moderne des particules élémentaires cette géniale prévision trouve des confirmations de plus en plus modernes [4]).

---

[1]) Voir N. Bogolioubov, D. Chirkov, *Introduction à la théorie des champs quantifiés*, M., 1973 (en russe); A. Akhiezer, V. Bérestetsky, *Electrodynamique quantique*, M., 1969 (en russe).

[2]) Voir, par ex., Y. Novojilov, *Particules élémentaires*, M., 1974 (en russe).

[3]) V. Lénine, *Matérialisme et empiriocriticisme*, Œuvres complètes, t. 18, 1961.

[4]) Pour une discussion de cette idée dans l'état actuel du problème voir D. Blokhintsev, *Lénine et la physique*, M., 1970 (en russe).

ANNEXES

I. Transformation de Fourier

Rappelons d'abord l'intégrale de Dirichlet, qui figure dans la théorie des intégrales de Fourier:

$$\lim_{m\to\infty} \frac{1}{\pi} \int_a^b \varphi(z) \frac{\sin mz}{z} dz, \tag{1}$$

$\varphi(z)$ étant une fonction arbitraire. Cette intégrale possède les propriétés suivantes: 1) si $a, b > 0$ ou $a, b < 0$, cette intégrale est égale à 0; 2) si $a < 0, b > 0$, elle est égale à $\varphi(0)$ (dans le cas de fonctions continues) [1]. Pour désigner la fonction $\frac{1}{\pi}\frac{\sin mz}{z}$ sous le signe d'intégration et la limite d'intégration ($m \to \infty$) on utilise un seul symbole $\delta(z)$, de sorte que l'intégrale ci-dessus s'écrit:

$$\int_a^b \varphi(z)\,\delta(z)\,dz = \begin{cases} 0, & \text{si } a, b > 0 \text{ ou } a, b < 0, \\ \varphi(0), & \text{si } a < 0, b > 0. \end{cases} \tag{2}$$

Le symbole $\delta(z)$ est souvent appelé fonction delta. Nous en donnons une définition générale à l'annexe III. Pour établir l'équivalence des formules (13.1), (13.3) et (13.5), (13.6) nous considérerons pour simplifier les calculs le cas monodimensionnel et nous démontrerons la validité de l'égalité suivante

$$\overline{p_x^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(p_x)\, p_x^n\, \varphi(p_x)\, dp_x = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(x) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)^n \psi(x)\, dx, \tag{3}$$

où $\varphi(p_x)$ est la transformée de Fourier de $\psi(x)$:

$$\varphi(p_x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) \frac{e^{-i\frac{p_x x}{\hbar}}}{(2\pi\hbar)^{1/2}} dx, \tag{4}$$

---

[1]) Voir par exemple V. Smirnov, *Cours de mathématiques supérieures*, tome II, Editions Mir, Moscou, 1969 (traduit du russe).

n est un exposant entier positif. Substituant dans (3) à $\varphi(p_x)$ et $\varphi^*(p_x)$ les expressions correspondantes (4), nous obtenons

$$\overline{p_x^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x') \frac{e^{i\frac{p_x x'}{\hbar}}}{(2\pi\hbar)^{1/2}} dx' \, p_x^n \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) \frac{e^{-i\frac{p_x x}{\hbar}}}{(2\pi\hbar)^{1/2}} dx. \qquad (5)$$

Le produit $p_x^n e^{-i\frac{p_x x}{\hbar}}$ peut s'écrire $\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)^n e^{-i\frac{p_x x}{\hbar}}$.

On obtient alors

$$\overline{p_x^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp_x}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x') e^{i\frac{p_x x'}{\hbar}} dx' \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)^n e^{-i\frac{p_x x}{\hbar}} dx. \qquad (6)$$

Intégrons la dernière intégrale par parties n fois de suite et admettons que $\psi(x)$ et ses dérivées s'annulent aux limites d'intégration $x = \pm\infty$. Cela nous donne

$$\overline{p_x^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp_x}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x') e^{i\frac{p_x x'}{\hbar}} dx' \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\frac{p_x x}{\hbar}} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)^n \psi(x) \, dx. \qquad (7)$$

Modifions maintenant l'ordre d'intégration et intégrons d'abord par rapport à p_x:

$$\overline{p_x^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x') \, dx' \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)^n \psi(x) \, dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\frac{p_x(x'-x)}{\hbar}} \frac{dp_x}{2\pi\hbar}. \qquad (8)$$

Introduisons les variables $\zeta = \frac{p_x}{\hbar}$, $z = x' - x$. En intégrant la dernière intégrale de (8) par rapport à ζ dans les limites finies de $-m$ à $+m$, et passant ensuite à la limite $m \to \infty$, nous pouvons écrire (8) sous la forme

$$\overline{p_x^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)^n \psi(x)\right] dx \lim_{m\to\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x+z) \, dz \frac{\sin mz}{\pi z} =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)^n \psi(x)\right] dx \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x+z) \, \delta(z) \, dz. \qquad (8')$$

D'après (2) ($a = -\infty$, $b = +\infty$), $\varphi(z) = \psi^*(x+z)$, de sorte que

$$\overline{p_x^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)^n \psi(x)\right] \psi^*(x) \, dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)^n \psi(x) \, dx. \qquad (9)$$

Ainsi se trouve démontrée l'égalité (3). Une fonction rationnelle entière de p_x est de la forme $F(p_x) = \sum_n a_n p_x^n$.

On a donc

$$\overline{F(p_x)} = \sum_n a_n \overline{p_x^n} = \sum_n a_n \int \psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)^n \psi(x)\, dx =$$

$$= \int \psi^*(x)\, F\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right) \psi(x)\, dx. \tag{10}$$

Ainsi se trouve démontrée l'équivalence de (13.3) et de (13.6) dans le cas monodimensionnel. La généralisation au cas tridimensionnel ne fait apparaître qu'un plus grand nombre d'intégrations et ne pose donc aucune difficulté (il suffit d'établir l'équivalence de (13.3) et de (13.6) pour la valeur moyenne de $p_x^n p_y^m p_z^l$ où m, n, l sont des exposants entiers positifs).

La validité de l'égalité

$$\overline{x^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)\, x^n\, \psi(x)\, dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(p_x) \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p_x}\right)^n \varphi(p_x)\, dp_x \tag{11}$$

découle aussitôt de (3) si on remarque que d'après le théorème de Fourier on a

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(p_x) \frac{e^{i\frac{p_x x}{\hbar}}}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\, dp_x. \tag{4'}$$

En remplaçant dans (3) ψ par φ et p_x par x, et en changeant en même temps le signe de i dans la formule (4) on tire de (3) et de (4) les formules (11) et (4'). On tire aussitôt de (11)

$$\overline{F(x)} = \sum_n \overline{a_n x^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(p_x)\, F\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p_x}\right) \varphi(p_x)\, dp_x. \tag{12}$$

C'est un cas particulier de (13.5) pour le cas monodimensionnel. La généralisation au cas tridimensionnel ne présente aucune difficulté.

II. Fonctions propres dans le cas de dégénérescence

Les fonctions propres ψ_{nk} $(k = 1, 2, \ldots, f)$ correspondant à la valeur propre L_n sont linéairement indépendantes, c'est-à-dire que, entre elles, il n'existe pas de relation de la forme:

$$\sum_{k=1}^{f} a_k \psi_{nk} = 0, \tag{1}$$

où a_k est une certaine constante. Si de telles relations existaient, elles impliqueraient qu'une ou plusieurs fonctions se laissent exprimer à l'aide des autres, de sorte que le nombre effectif de fonctions différentes correspondant à L_n ne serait pas égal mais inférieur à f. Si les fonctions ψ_{nk} ne sont pas orthogonales entre elles, on peut introduire de nouvelles fonctions tirées de ψ_{nk} par une transformation linéaire:

$$\varphi_{n\alpha} = \sum_{k=1}^{f} a_{\alpha k}\, \psi_{nk}, \quad \alpha = 1, 2, \ldots, f. \tag{2}$$

L'équation des fonctions propres étant linéaire, les fonctions $\varphi_{n\alpha}$ seront également des fonctions propres de l'opérateur $\hat{L}$ et se rapporteront à la valeur propre L_n.

De la condition d'orthogonalité des fonctions $\varphi_{n\alpha}$:

$$\int \varphi_{n\alpha}^{*}\, \varphi_{n\beta}\, dx = \delta_{\alpha\beta} \tag{3}$$

résultent les conditions déterminant les coefficients $a_{\alpha k}$:

$$\sum_{k=1}^{f} \sum_{k'=1}^{f} a_{\alpha k}^{*}\, a_{\beta k'}\, s_{kk'} = \delta_{\alpha\beta}, \tag{4}$$

où

$$s_{kk'} = \int \psi_{nk}^{*}\, \psi_{nk'}\, dx. \tag{5}$$

On arrive à déterminer des coefficients $a_{\alpha k}$ satisfaisant aux conditions (4) à l'aide d'une analogie géométrique. Considérons les fonctions ψ_{nk} comme des vecteurs unités j_k dans un espace à f dimensions et les $s_{kk'}$ comme des produits scalaires $(j_k, j_{k'})$. On peut alors considérer (2) comme exprimant dans un espace à f dimensions une transformation de coordonnées obliques en coordonnées rectangulaires. On constate alors que la transformation (2) n'est pas la seule possible; ayant obtenu un système orthogonal de coordonnées, on peut le transformer d'une manière arbitraire par des rotations.

Ainsi, par exemple, si les fonctions ψ_{nk} sont déjà orthogonales, on a $s_{kk'} = \delta_{kk'}$ et il résulte alors de (4):

$$\sum_{k=1}^{f} a_{\alpha k}^{*}\, a_{\beta k} = \delta_{\alpha\beta}. \tag{6}$$

Ce sont là les conditions auxquelles doivent satisfaire les coefficients d'une transformation orthogonale d'un système de fonctions orthogonales ψ_{nk} en un nouveau système de fonctions $\varphi_{n\alpha}$ également orthogonales. Ainsi les fonctions propres se rapportant à une seule valeur propre L_n ne sont définies qu'à une transformation orthogonale du type (2) près, les coefficients étant soumis à la condition (6).

III. Orthogonalité et normation des fonctions propres d'un spectre continu. Fonction delta

Si nous intégrons l'équation des fonctions propres:

$$\hat{L}\psi(x, L) = L\psi(x, L) \tag{1}$$

par rapport à L dans un petit intervalle ΔL, nous obtenons:

$$\hat{L}\Delta\psi(x, L) = \int_{L}^{L+\Delta L} L\psi(x, L)\, dL, \tag{2}$$

où

$$\Delta\psi(x, L) = \int_{L}^{L+\Delta L} \psi(x, L)\, dL. \tag{3}$$

On appelle cette quantité une d i f f é r e n t i e l l e   p r o p r e de l'opérateur $\hat{L}$. Le groupe d'ondes examiné au § 7 en fournit un exemple. Nous allons montrer que ce ne sont pas les fonctions elles-mêmes, mais les différentielles propres qui sont orthogonales et peuvent être normées. Pour cela intégrons par rapport à L' comme ci-dessus l'équation conjuguée:

$$\hat{L}^*\psi(x, L') = L'\psi^*(x, L') \tag{4}$$

nous obtenons:

$$\hat{L}^*\Delta\psi^*(x, L') = \int_{L'}^{L'+\Delta L'} L'\psi^*(x, L')\, dL'. \tag{5}$$

Multiplions (2) par $\Delta\psi^*(x, L')$ et (5) par $\Delta\psi(x, L)$ puis retranchons un résultat de l'autre et intégrons par rapport à x. Nous obtenons:

$$\int dx \{\Delta\psi^*(x, L')\, \hat{L}\Delta\psi(x, L) - \Delta\psi(x, L)\, \hat{L}^*\Delta\psi^*(x, L')\} =$$

$$= \int dx \int_{L}^{L+\Delta L} dL \int_{L}^{L'+\Delta L'} dL' (L - L')\, \psi^*(x, L')\, \psi(x, L). \tag{6}$$

Le premier membre est égal à zéro, en raison du caractère auto-conjugué de l'opérateur $\hat{L}$; dans le second membre, tant que ΔL et $\Delta L'$ sont petits, on peut tirer $L - L'$ du signe intégrale.

On obtient alors:

$$(L - L') \int dx\, \Delta\psi^*(x, L')\, \Delta\psi(x, L) = 0. \tag{7}$$

Si les intervalles ΔL et $\Delta L'$ ne se recouvrent pas, on a $L \neq L'$. Il en résulte:

$$\int dx \Delta \psi^* (x, L') \Delta \psi (x, L) = 0. \tag{8}$$

Cela signifie que les *différentielles propres sont orthogonales*. Si ΔL et $\Delta L'$ coïncident, l'intégrale (8) ne peut être nulle. Il est facile de voir qu'elle sera du premier ordre de petitesse par rapport à ΔL. En effet, l'intégrale

$$I = \int dx \, \Delta \psi^* (x, L) \, \Delta \psi(x, L) \tag{9}$$

peut être remplacée par l'intégrale

$$I' = \int dx \, \Delta \psi^* (x, L) \int_{L_1}^{L_2} \psi(x, L) \, dL, \tag{10}$$

L_1 et L_2 étant choisis de telle sorte que l'intervalle $(L, L + \Delta L)$ se trouve à l'intérieur de (L_1, L_2). En raison de l'orthogonalité des différentielles propres, les intégrales prises suivant les segments (L_1, L) et $(L + \Delta L, L_2)$ n'ajoutent rien à l'intégrale (9). Par suite (9) et (10) sont égales. Mais lorsque $\Delta L \to 0$, (10) tend également vers zéro. Aussi, en adoptant un facteur de normation convenable, on peut toujours avoir

$$\lim_{\Delta L \to 0} \frac{I}{\Delta L} = 1,$$

c'est-à-dire

$$\int dx \, \Delta \psi^*(x, L) \, \Delta \psi (x, L) = \Delta L \tag{11}$$

lorsque $\Delta L \to 0$.

(8) et (11) peuvent être réunies en une seule formule exprimant la normation et l'orthogonalité des différentielles propres:

$$\int dx \, \Delta \psi^* (x, L') \, \Delta \psi(x, L) = \Delta L \text{ ou } 0, \tag{12}$$

suivant que les intervalles $L, L + \Delta L$ et $L', L' + \Delta L$ coïncident ou non. En se libérant de l'une des intégrations (par rapport à dL) on peut mettre (12) sous la forme suivante

$$\int dx \, \Delta \psi^*(x, L') \, \psi(x, L) = 1 \text{ ou } 0, \tag{12'}$$

suivant que le point $L' = L$ tombe ou non dans l'intervale $(L', L' + \Delta L)$. On peut formuler à l'aide d'un symbole spécial la condition d'orthogonalité et de normation (12) ou (12') pour les fonctions elles-mêmes. Il suffit pour cela d'intervenir dans (12') l'ordre des intégrations suivant x et dL':

$$\int_{L}^{L'+\Delta L} dL' \int \psi(x, L) \, \psi^* (x, L') \, dx = 1 \text{ ou } 0. \tag{13}$$

Introduisons la notation

$$\int \psi^*(x, L')\, \psi(x, L)\, dx = \delta(L' - L). \tag{14}$$

(13) s'écrit alors:

$$\int_{L'}^{L'+\Delta L} dL'\, \delta(L' - L) = 1 \text{ ou } 0, \tag{15}$$

suivant que le point $L' = L$ se trouve ou non dans l'intervalle L', $L' + \Delta L$. L'égalité (15) peut être considérée comme la *définition du symbole* $\delta\,(L' - L)$ que l'*on appelle* fonction delta ou fonction de Dirac (en fait, ce n'est pas une fonction, mais un simple symbole).

Il s'ensuit de (15) (cf. (21.11)) que:

$$\int_a^b f(L')\, \delta(L' - L)\, dL' = f(L) \text{ ou } 0, \tag{16}$$

suivant que le point $L' = L$ se trouve ou non dans l'intervalle (a, b). Pour démontrer la validité de (16) il suffit de subdiviser l'intervalle (a, b) en segments suffisamment petits pour que dans chacun d'eux on puisse mettre la fonction $f(L')$ en facteur devant le signe d'intégration (il faut que $f(L')$ soit une fonction lentement variable). En vertu de (15) dans tous ces segments l'intégration donnera un résultat égal à zéro, exception faite du segment qui, étant fait aussi petit que l'on veut, renferme le point $L' = L$. Pour ce segment-là l'intervalle de δ sera égale à 1, conformément à (15).

Au lieu de parler de normation et d'orthogonalité des différentielles propres (12), on dira que les fonctions propres sont normées par la fonction δ (14).

Considérons à titre d'exemple la normation des fonctions propres de l'opérateur de l'impulsion $\hat{P}_x$. Les fonctions propres s'écrivent

$$\psi_{p_x}(x) = N_{p_x} e^{i\frac{p_x x}{\hbar}}, \tag{17}$$

N_{p_x} est le facteur de normation qui a priori peut dépendre de p_x. Formons l'intégrale (14)

$$\int \psi^*_{p'_x}(x)\, \psi_{p_x}(x)\, dx = N^*_{p'_x} N_{p_x} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\frac{(p'_x - p_x)x}{\hbar}}\, dx =$$

$$= N^*_{p'_x} N_{p_x} \hbar \lim_{m\to\infty} \int_{-m}^{+m} e^{i\frac{(p'_x - p_x)x}{\hbar}}\, \frac{dx}{\hbar} =$$

$$= N^*_{p'_x} N_{p_x} \hbar \lim_{m\to\infty} \frac{2 \sin \frac{(p'_x - p_x)\, m}{\hbar}}{(p'_x - p_x)}. \tag{18}$$

En comparant ce résultat avec le facteur de Dirichlet $\lim\limits_{m \to \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin mz}{z}$ qui présente les propriétés d'une fonction δ de z (cf. annexe I, formule (1)) on voit que

$$\int \psi^*_{p'_x}(x)\, \psi_{p_x}(x)\, dx = N^*_{p'_x} N_{p_x}\, 2\pi\hbar\delta\left(p'_x - p_x\right). \tag{19}$$

On déduit de là le facteur de normation:

$$|N_{p_x}|^2\, 2\pi\hbar = 1, \quad N_{p_x} = (2\pi\hbar)^{-1/2}. \tag{20}$$

(On pourrait encore introduire le facteur de phase $e^{i\varphi(p_x)}$, où φ est une fonction réelle; mais nous n'en voyons pas la nécessité).

IV. Signification de la commutativité des opérateurs

Démontrons le théorème suivant: si deux opérateurs $\hat{L}$ et $\hat{M}$ ont en commun un système complet de fonctions propres, ils sont commutatifs. Soient $\psi_n(x)$ les fonctions propres communes. On a alors

$$\hat{L}\psi_n = L_n\psi_n, \quad \hat{M}\psi_n = M_n\psi_n. \tag{1}$$

En appliquant à la première de ces équations l'opérateur $\hat{M}$ et à la seconde l'opérateur $\hat{L}$, puis retranchant les résultats l'un de l'autre, il vient

$$\hat{M}\hat{L}\psi_n = L_nM_n\psi_n, \quad \hat{L}\hat{M}\psi_n = L_nM_n\psi_n, \quad (\hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M})\psi_n = 0. \tag{2}$$

Puisque toute fonction peut être développée suivant les fonctions ψ_n, on écrira:

$$(\hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M})\varphi = \sum_n c_n (\hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M})\, \psi_n = 0, \tag{3}$$

ce qui signifie qu'en faisant agir l'opérateur $\hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M}$ sur une fonction quelconque, on obtient un résultat nul. Or cela signifie que ces opérateurs commutent:

$$\hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M} = 0. \tag{4}$$

Montrons maintenant que si les opérateurs $\hat{L}$ et $\hat{M}$ sont commutatifs, ils ont des fonctions propres communes. L'équation des fonctions propres de l'opérateur $\hat{L}$ est

$$\hat{L}\psi = L\psi. \tag{5}$$

En appliquant à cette équation l'opérateur $\hat{M}$ et remplaçant $\hat{M}\hat{L}$ par $\hat{L}\hat{M}$, on obtient

$$\hat{L}(\hat{M}\psi) = L(\hat{M}\psi). \tag{6}$$

Il résulte de là que la fonction $\psi' = \hat{M}\psi$ est également une fonction propre de l'opérateur $\hat{L}$ correspondant à la valeur propre L. S'il n'y a pas de

dégénérescence, à la valeur L ne correspond qu'une seule fonction, et de ce fait ψ' ne peut différer de ψ que par un facteur constant, c'est-à-dire: $\psi' = M\psi$. On écrira donc

$$\hat{M}\psi = M\psi, \tag{7}$$

ce qui montre que ψ est également une fonction propre de l'opérateur $\hat{M}$. Dans le cas où il y a dégénérescence, ψ' peut être une combinaison linéaire des fonctions ψ_k ($k = 1, 2, \ldots, f$) appartenant à la valeur propre L:

$$\psi' = \hat{M}\psi_k = \sum_{k'=1}^{f} M_{kk'}\,\psi_{k'}, \quad k = 1, 2, \ldots, f. \tag{8}$$

Cependant au lieu de prendre des fonctions ψ_k, on peut prendre leurs combinaisons linéaires (cf. annexe II)

$$\varphi = \sum_{k'=1}^{f} a_{k'}\,\psi_{k'}. \tag{9}$$

On peut choisir a_k de telle façon que les nouvelles fonctions φ soient des fonctions propres de l'opérateur $\hat{M}$:

$$\hat{M}\varphi = M\varphi. \tag{10}$$

En portant dans (10) l'expression (9) et en utilisant (8), on trouve, en identifiant les coefficients de ψ_k,

$$\sum_{k'=1}^{f} M_{kk'}a_{k'} = Ma_k, \qquad k = 1, 2, \ldots, f. \tag{11}$$

Nous avons obtenu ainsi un système d'équations algébriques homogènes pour la détermination des coefficients a_k. Ce système ne peut avoir une solution que dans le cas où son déterminant est nul:

$$\begin{vmatrix} M_{11} - M & M_{12} & \cdots & M_{1f} \\ M_{21} & M_{22} - M & \cdots & M_{2f} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ M_{f1} & \cdots & & M_{ff} - M \end{vmatrix} = 0. \tag{12}$$

La résolution de cette équation donne les racines $M_1, M_2, \ldots, M_f$. A chacune de ces racines correspond une solution $a_{\alpha 1}, a_{\alpha 2}, \ldots, a_{\alpha f}$ des équations (11), et d'après (9) une fonction φ:

$$\varphi_\alpha = \sum_{k=1}^{f} a_{\alpha k}\,\psi_k. \tag{13}$$

Les nouvelles fonctions φ_α ($\alpha = 1, 2, \ldots, f$), étant des combinaisons linéaires des ψ_k, sont des fonctions propres de l'opérateur $\hat{L}$ appartenant à la valeur L et en même temps elles sont des fonctions propres de l'opérateur $\hat{M}$ correspondant respectivement aux valeurs $M = M_1, M_2, \ldots, M_\alpha, \ldots, M_f$.

V. Fonctions sphériques $Y_{lm}(\theta, \varphi)$

Dans le problème concernant le calcul des valeurs propres de l'opérateur du moment cinétique $\hat{M}^2$, on rencontre l'équation des fonctions sphériques (25.14):

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+\lambda\psi=0. \tag{1}$$

Nous devons calculer les fonctions propres de cette équation (c'est-à-dire des solutions continues, univoques et finies dans tout le domaine de variation des variables $0 \leqslant \theta \leqslant \pi$, $0 \leqslant \varphi \leqslant 2\pi$).

Commençons par séparer les variables θ et φ. Posons à cet effet:

$$\psi = \Theta(\theta)\cdot\Phi(\varphi). \tag{2}$$

En portant (2) dans (1) on arrive à séparer les variables à condition de poser

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -m^2\Phi. \tag{3}$$

Il en résulte que

$$\Phi_m(\varphi) = e^{im\varphi}. \tag{4}$$

Pour que Φ_m soit une fonction univoque de φ, il est nécessaire que m soit un nombre entier

$$m = 0, \quad \pm 1, \quad \pm 2, \ldots \tag{5}$$

Si nous portons (4) dans (1) et divisons par Φ_m on obtient une équation en Θ:

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\Theta+\lambda\Theta=0. \tag{6}$$

Introduisons à la place de θ une nouvelle variable:

$$\xi = \cos\theta, \quad -1 \leqslant \xi \leqslant +1, \quad d\xi = -\sin\theta\, d\theta \tag{7}$$

et considérons Θ comme une fonction de ξ; (6) s'écrira alors:

$$(1-\xi^2)\Theta''-2\xi\Theta'+\left(\lambda-\frac{m^2}{1-\xi^2}\right)\Theta=0. \tag{8}$$

Analysons le comportement de la solution Θ à proximité des points singuliers de l'équation $\xi = \pm 1$. Voyons d'abord le point $\xi = +1$. En introduisant la variable $z = \xi - 1$, (8) s'écrit:

$$\Theta''+\frac{2}{z}\frac{z+1}{z+2}\Theta'-\left[\frac{\lambda}{z(z+2)}+\frac{m^2}{z^2(z+2)^2}\right]\Theta=0. \tag{9}$$

Cherchons Θ sous la forme d'une série de puissances de z:

$$\Theta = z^{\gamma}v, \quad v = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \ldots + a_\nu z^\nu + \ldots \tag{10}$$

Déterminons d'abord la puissance γ par laquelle commence la série. Lorsque $z \to 0$

$$\Theta = a_0 z^{\gamma}.$$

En portant cette solution dans (9) et négligeant les infiniment petits d'ordre inférieur à $z^{\gamma-2}$, nous tirons de (9):

$$\left[\gamma(\gamma - 1) + \gamma - \frac{m^2}{4}\right] a_0 z^{\gamma-2} = 0,$$

d'où

$$\gamma = \pm \frac{m}{2} \cdot \tag{11}$$

On obtient la même valeur de γ dans le cas d'un développement à proximité du point singulier $\xi = -1$. Pour que la solution reste finie pour $\xi = \pm 1$, il faut prendre dans (10)

$$\gamma = \frac{|m|}{2} \cdot \tag{12}$$

Autrement dit, $\gamma = m/2$ pour $m > 0$ et $\gamma = -m/2$ pour $m < 0$. La seconde solution de (11) tend vers l'infini. Nous pouvons donc prendre Θ sous la forme

$$\Theta = (1 - \xi^2)^{\frac{|m|}{2}} v, \tag{13}$$

où v est une série de puissances de z. Il nous est plus commode de prendre v sous forme d'une série en ξ:

$$v = \sum_{\nu=0}^{\infty} b_\nu \xi^\nu. \tag{14}$$

En portant (13) dans (8) nous obtenons:

$$(1 - \xi^2) v'' - 2(|m| + 1) \xi v' + (\lambda - |m| - m^2) v = 0. \tag{15}$$

En substituant ici la série (14) et en y identifiant les coefficients des mêmes puissances de ξ, nous arrivons à une formule de récurrence pour la détermination des coefficients b_ν:

$$(\nu + 2)(\nu + 1) b_{\nu+2} = [\nu(\nu - 1) + 2(|m| + 1)\nu - \lambda + |m| + m^2] b_\nu. \tag{16}$$

Si la série (14) s'arrête à un certain terme de rang $\nu = k$, v sera un polynôme de degré k, et de ce fait (13) sera une solution finie, continue et univoque, donc une fonction propre de l'équation (1). La formule (16) montre que la série ne peut s'arrêter que dans le cas où:

$$k(k - 1) + 2(|m| + 1) k - \lambda + |m| + m^2 = 0,$$

c'est-à-dire:

$$\lambda = (k + |m|)(k + |m| + 1). \tag{17}$$

En posant

$$k + |m| = l, \tag{18}$$

on obtient:

$$\lambda = l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, 3, \ldots, \tag{19}$$

$$|m| = 0, 1, 2, \ldots, l. \tag{20}$$

On peut démontrer qu'il n'existe pas d'autres fonctions propres de l'équation (1)[1].

Nous désignerons la solution Θ correspondant au nombre caractéristique l ou m par:

$$\Theta(\xi) = P_l^{|m|}(\xi), \quad \xi = \cos\theta. \tag{21}$$

Si on différentie l'équation (15) par rapport à ξ on obtient une équation dans laquelle $|m|$ est remplacé par $|m| + 1$. Si nous désignons par $P_l(\xi)$, la solution correspondant à $m = 0$, on écrira:

$$P_l^{|m|}(\xi) = (1 - \xi^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{d\xi^{|m|}} P_l(\xi). \tag{22}$$

$P_l(\xi)$ est un polynôme de degré l appelé polynôme de Legendre. Le coefficient est usuellement normé de telle sorte que:

$$P_l(1) = 1. \tag{23}$$

Avec $|m| = 0$, on tire de (16):

$$b_{\nu+2} = \frac{\nu(\nu+1) - l(l+1)}{(\nu+2)(\nu+1)} b_\nu. \tag{24}$$

Donc, si on prend $b_0 \neq 0$, $b_1 = 0$, le polynôme P_l ne contiendra que des puissances paires de ξ; si $b_0 = 0$, $b_1 \neq 0$, il ne contiendra que des puissances impaires. En choisissant b_0 (pour l pair) ou b_1 (pour l impair) de telle sorte que (23) soit satisfait, on peut calculer tous les coefficients du polynôme P_l. On vérifiera que le polynôme ainsi obtenu se laisse représenter par la formule:

$$P_l^0(\xi) = P_l(\xi) = \frac{1}{2^l \cdot l!} \frac{d^l}{d\xi^l} (\xi^2 - 1)^l. \tag{25}$$

A l'aide de (2), (4) et (21), on obtient la fonction propre de l'équation (1) sous la forme

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = N_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi}, \tag{26}$$

[1]) Voir, par exemple, A. Tikhonov et A. Samarski, *Les équations de la physique mathématique*, M., 1966 (en russe).

où N_{lm} est un facteur de normation. Le calcul que nous laissons de côté de ce facteur de normation nous donne [1]):

$$N_{lm} = \sqrt{\frac{(l - |m|)!\,(2l+1)}{(l+|m|)!\,4\pi}}. \tag{27}$$

Les fonctions (26) forment un système complet de fonctions orthogonales sur la surface d'une sphère θ, φ. Il s'ensuit que toute fonction univoque et de carré intégrable ψ (θ, φ) peut être représentée par une série

$$\psi(\theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi), \tag{28}$$

où

$$c_{lm} = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \psi(\theta, \varphi)\, Y^*_{lm}(\theta, \varphi) \sin\theta\, d\theta\, d\varphi. \tag{29}$$

Pour conclure nous présentons ci-dessous les résultats de l'application à des fonctions sphériques de quelques opérateurs que l'on rencontre couramment dans les calculs:

a) multiplication par $\cos\theta = \xi$ ou $\sin\theta = \sqrt{1-\xi^2}$:

$$\xi Y_{lm} = \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}}\, Y_{l+1,m} + \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}}\, Y_{l-1,m}, \tag{30}$$

$$\sqrt{1-\xi^2}\, Y_{lm} = \left\{-\sqrt{\frac{(l-m+1)(l-m+2)}{(2l+1)(2l+3)}}\, Y_{l+1,m-1} + \sqrt{\frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l+1)(2l-1)}}\, Y_{l-1,m-1}\right\} e^{i\varphi}, \tag{31}$$

b) action des opérateurs des composantes du moment angulaire $\hat{M}_x$, $\hat{M}_y$, $\hat{M}_z$:

$$\hat{M}_z Y_{lm} = \hbar m Y_{lm}, \tag{32}$$

$$(\hat{M}_x + i\hat{M}_y) Y_{lm} = -\hbar \sqrt{(l-m)(l+m+1)}\; Y_{l,m+1}, \tag{33}$$

$$(\hat{M}_x - i\hat{M}_y) Y_{lm} = -\hbar \sqrt{(l+m)(l-m+1)}\; Y_{l,m-1}. \tag{34}$$

La démonstration de ces formules est donnée dans les ouvrages spéciaux sur les fonctions sphériques [2]).

---

[1]) L. Schiff, *Quantum Mechanics*, N.Y., 1955.

[2]) A. Nikiforov, V. Ouvarov, *Bases de la théorie des fonctions spéciales*, M., 1974, § 15 (en russe); H. Bethe, E. Salpeter, *Quantum mechanics of one and two electron atoms*, Berlin, Springer Verlag, 1957.

VI. Equations de Hamilton

Soient $q_1, q_2, \ldots, q_s, \ldots, q_f$ les coordonnées généralisées définissant la configuration d'un système, et $p_1, p_2, \ldots, p_s, \ldots, p_f$ les impulsions conjuguées généralisées correspondantes. La fonction de Hamilton H est une fonction de ces coordonnées et de ces impulsions; en général elle dépend également du temps t. On sait que les équations de Hamilton se présentent sous la forme suivante

$$\frac{dp_s}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_s}, \quad \frac{dq_s}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_s}. \tag{1}$$

La dérivée par rapport au temps de toute fonction F des coordonnées et des impulsions généralisées et du temps est

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \sum_{s=1}^{f} \frac{\partial F}{\partial q_s}\frac{dq_s}{dt} + \sum_{s=1}^{f} \frac{\partial F}{\partial p_s}\frac{dp_s}{dt}. \tag{2}$$

En utilisant les équations de Hamilton (1), on peut mettre (2) sous la forme suivante:

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + [H, F], \tag{3}$$

où $[H, F]$ est égal à:

$$[H, F] = \sum_{s=1}^{f} \left\{\frac{\partial F}{\partial q_s}\frac{\partial H}{\partial p_s} - \frac{\partial H}{\partial q_s}\frac{\partial F}{\partial p_s}\right\} \tag{4}$$

et porte le nom de c r o c h e t d e P o i s s o n.

Il est évident que l'on peut écrire les équations de Hamilton (1) en utilisant les crochets de Poisson à condition de poser dans (3) $F = p_s$ et $F = q_s$:

$$\frac{dp_s}{dt} = [H, p_s], \quad \frac{dq_s}{dt} = [H, q_s], \quad s = 1, 2, \ldots, f. \tag{5}$$

Nous avons vu au § 31 qu'en mécanique quantique les équations de mouvement se présentent sous une forme parfaitement analogue. Dans le cas particulier où l'on utilise des coordonnées cartésiennes et que l'on considère une seule particule se déplaçant dans un champ de forces dérivant d'une fonction de force $U(x, y, z, t)$ on a

$$H = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2\mu} + U(x, y, z, t) \tag{6}$$

($q_1 = x, q_2 = y, q_3 = z, p_1 = p_x, p_2 = p_y, p_3 = p_z$). En utilisant les équations (5) on obtient

$$\frac{dp_x}{dt} = [H, p_x] = -\frac{\partial H}{\partial x} = -\frac{\partial U}{\partial x}, \quad \frac{\partial x}{dt} = [H, x] = \frac{\partial H}{\partial p_x} = \frac{p_x}{\mu}. \tag{7}$$

Pour les deux autres coordonnées et les deux autres impulsions on obtient des équations analogues. On tire de (7)

$$\mu \frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial x}, \tag{8}$$

qui n'est autre que l'*équation de Newton.*

Considérons le mouvement d'une particule de charge e et de masse μ dans un champ électromagnétique que nous décrivons par un potentiel scalaire V et un potentiel vecteur **A**, tels que

$$\mathcal{E} = -\nabla V - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \tag{9}$$

$$\mathcal{H} = \text{rot}\,\mathbf{A}, \tag{10}$$

où $\mathcal{E}$ est l'intensité du champ électrique et $\mathcal{H}$ celle du champ magnétique. La fonction de Hamilton s'écrit dans ce cas sous la forme suivante

$$H = \frac{1}{2\mu}\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 + eV. \tag{6'}$$

Nous allons montrer que les fonctions de Hamilton correspondant à (6')

$$\frac{dp_x}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x}, \quad \frac{dp_y}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial y}, \quad \frac{dp_z}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial z}, \tag{7'}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_x}, \quad \frac{dy}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_y}, \quad \frac{dz}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_z} \tag{7''}$$

sont équivalentes aux équations de Newton décrivant le mouvement de cette même particule sous l'action de la force de Lorentz:

$$\mu \frac{d^2x}{dt^2} = e\left[\mathcal{E}_x + \frac{1}{c}\left(\frac{dy}{dt}\mathcal{H}_z - \frac{dz}{dt}\mathcal{H}_y\right)\right], \tag{8'}$$

$$\mu \frac{d^2y}{dt^2} = e\left[\mathcal{E}_y + \frac{1}{c}\left(\frac{dz}{dt}\mathcal{H}_x - \frac{dx}{dt}\mathcal{H}_z\right)\right], \tag{8''}$$

$$\mu \frac{d^2z}{dt^2} = e\left[\mathcal{E}_z + \frac{1}{c}\left(\frac{dx}{dt}\mathcal{H}_y - \frac{dy}{dt}\mathcal{H}_x\right)\right]. \tag{8'''}$$

Portons H de (6') dans (7') et (7''); après différentiation on obtient

$$\frac{dp_x}{dt} = \frac{e}{\mu c}\left[\left(p_x - \frac{e}{c}A_x\right)\frac{\partial A_x}{\partial x} + \left(p_y - \frac{e}{c}A_y\right)\frac{\partial A_y}{\partial x} + \right.$$
$$\left. + \left(p_z - \frac{e}{c}A_z\right)\frac{\partial A_z}{\partial x} - e\frac{\partial V}{\partial x}\right]. \tag{9'}$$

En procédant de même avec (7'') on obtient

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\mu}\left(p_x - \frac{e}{c}A_x\right), \quad \frac{dy}{dt} = \frac{1}{\mu}\left(p_y - \frac{e}{c}A_y\right),$$
$$\frac{dz}{dt} = \frac{1}{\mu}\left(p_z - \frac{e}{c}A_z\right). \tag{10'}$$

Il s'ensuit de (10′) que

$$\frac{dp_x}{dt} = \mu \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{e}{c}\frac{dA_x}{dt}. \qquad (11)$$

Comme la valeur du potentiel vecteur A_x est déterminée au point où se trouve placée la charge e, la dérivé totale de A_x par rapport au temps sera

$$\frac{dA_x}{dt} = \frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{\partial A_x}{\partial x}\frac{dx}{dt} + \frac{\partial A_x}{\partial y}\frac{dy}{dt} + \frac{\partial A_x}{\partial z}\frac{dz}{dt}. \qquad (12)$$

En portant dans (9′) les valeurs $\left(p_x - \frac{e}{c}A_x\right)$, $\left(p_y - \frac{e}{c}A_y\right)$, $\left(p_z - \frac{e}{c}A_z\right)$ tirées de (10′) et l'expression de $\frac{dp_x}{dt}$ tirée de (11) et en utilisant (12), on trouve

$$\mu \frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{e}{c}\frac{\partial A_x}{\partial t} - e\frac{\partial V}{\partial x} + \frac{e}{c}\left[\frac{dy}{dt}\left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y}\right) + \frac{dz}{dt}\left(\frac{\partial A_z}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial z}\right)\right]. \qquad (13)$$

Appliquant les formules (9) et (10) qui relient le champ et les potentiels, on tire de (13)

$$\mu \frac{d^2x}{dt^2} = e\,\mathcal{E}_x + \frac{e}{c}\left(\frac{dy}{dt}\mathcal{H}_z - \frac{dz}{dt}\mathcal{H}_y\right), \qquad (8'''')$$

qui n'est autre que l'équation (8′). On retrouve de la même manière les équations (8″) et (8‴).

Nous avons établi ainsi que les équations de Hamilton (7′) et (7″) découlant de la fonction de Hamilton (6′) sont équivalentes aux équations de Newton (8).

Les potentiels **A** et V peuvent être choisis arbitrairement pourvu que les équations (9) et (10) définissent le champ électromagnétique requis. Si au lieu de **A** et V on prend

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla f, \quad V' = V - \frac{1}{c}\frac{\partial f}{\partial t}, \qquad (14)$$

où f est une fonction arbitraire des coordonnées et du temps, on aura $\mathcal{E}' = \mathcal{E}$, $\mathcal{H}' = \mathcal{H}$. En portant **A′** et V' dans la fonction de Hamilton (6′) on arrive tout naturellement à l'équation de mouvement (13) où **A** et V ont été remplacés par **A′** et V'. En utilisant les relations (14) on se rend aisément compte que le nouveau choix de potentiels n'a pas modifié les équations (8′), (8″) et (8‴). Cette propriété des équations de Hamilton est appelée *invariance électromagnétique*.

Remarquons que, à la différence des équations (8′), (8″) et (8‴), la fonction de Hamilton H est modifiée par la transformation (14). Ainsi, par exemple, le mouvement dans un champ électrique $\mathcal{E}$ constant, homo-

gène, dirigé suivant l'axe OX, peut être défini par les potentiels $\mathbf{A} = 0$ et $V = -\mathcal{E}x$. Conformément à (14), on peut prendre au lieu de ces potentiels, d'autres potentiels, tels que $A'_x = -c\,\mathcal{E}\,t$, $A'_y = A'_z = 0$, $V' = 0$. Nous laissons au lecteur le soin de s'assurer que dans les deux cas on arrive à l'équation de Newton d'un mouvement uniformément accéléré, mais que avec le premier choix de potentiels, la fonction de Hamilton représente l'énergie totale de la particule, tandis qu'avec le second choix de potentiels, elle représente l'énergie cinétique de cette particule.

VII. Equation de Schrödinger et équations de mouvement dans un système de coordonnées curvilignes

Nous avons expliqué au § 27 la raison pour laquelle le système cartésien de coordonnées occupe en mécanique quantique une place particulière parmi tous les autres systèmes imaginables: c'est que dans le système cartésien la mesure des projections de l'impulsion p_x, p_y, p_z fixe simultanément la valeur de l'énergie cinétique. C'est pour cette raison que les équations de base de la mécanique quantique sont habituellement écrites dans le système cartésien. Connaissant l'équation de Schrödinger rapportée au système de coordonnées cartésiennes, il est facile de l'écrire par rapport à un système quelconque de coordonnées curvilignes q_1, q_2, q_3. Dans le système cartésien l'équation de Schrödinger s'écrit

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, y, z, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(x, y, z, t) + U(x, y, z, t)\, \psi(x, y, z, t) \tag{1}$$

(pour simplifier, cette équation concerne une seule particule en absence de champ magnétique [1]). En passant des coordonnées cartésiennes à des coordonnées curvilignes, ψ et U seront des fonctions de q_1, q_2, q_3. Le problème revient à transformer le laplacien ∇^2. Supposons que dans le système de coordonnées curvilignes q le carré d'un élément linéaire ds^2 soit

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 = \sum_{s,k=1}^{3} g_{sk}\, dq_s\, dq_k, \tag{2}$$

où g_{sk} représente les composantes du tenseur métrique. Soit d'autre part $D^2 = \| g_{sk} \|$ le déterminant de la matrice g_{sk}. Introduisons encore les éléments de la matrice inverse g^{sk}, telle que

$$g_{s\alpha}\, g^{\alpha k} = \delta_s^k, \quad \delta_s^k = 1 \text{ pour } k = s, \quad \delta_s^k = 0 \text{ pour } k \neq s. \tag{3}$$

Dans (3) nous sommons suivant α de 1 à 3.

---

[1]) Pour le cas général, voir W. Pauli, *Die allgemeinen Prinzipien der Wellenmechanik*, Springer, Berlin, 1933.

Avec ces notations, l'opérateur ∇^2 s'écrit sous la forme [1])

$$\nabla^2 = \frac{1}{D}\left(\frac{\partial}{\partial q_s}\left(Dg^{sk}\frac{\partial}{\partial q_k}\right)\right) \tag{4}$$

(la sommation s'effectue suivant s et k). En conséquence l'équation de Schrödinger s'écrit maintenant

$$i\hbar\frac{\partial\psi(q_1, q_2, q_3, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{D}\left(\frac{\partial}{\partial q_s}\left(Dg^{sk}\frac{\partial\psi(q_1, q_2, q_3, t)}{\partial q_k}\right)\right) + U(q_1, q_2, q_3, t)\,\psi(q_1, q_2, q_3, t). \tag{5}$$

L'opérateur de Hamilton est:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{D}\left(\frac{\partial}{\partial q_s}\left(Dg^{sk}\frac{\partial}{\partial q_k}\cdots\right)\right) + U(q_1, q_2, q_3, t). \tag{6}$$

En formant la parenthèse de Poisson

$$dq^{(s)}/dt = [\hat{H}, q_s], \tag{7}$$

on obtient la composante contravariante de la vitesse $dq^{(s)}/dt$. En multipliant par la masse μ on obtient la composante contravariante de l'impulsion $P^{(s)}$. Pour trouver la composante covariante de l'impulsion P_s, on transforme $P^{(s)}$ à l'aide de la formule de passage des composantes contravariantes aux composantes covariantes

$$P_s = g_{sk}P^{(k)}. \tag{8}$$

Prenons en qualité d'exemple le système de coordonnées polaires r, θ, φ. On a alors

$$ds^2 = dr^2 + r^2\,d\theta^2 + r^2\sin^2\theta\,d\varphi^2, \quad g_{11} = 1, \quad g_{22} = r^2, \quad g_{33} = r^2\sin^2\theta, \tag{9}$$

$$g^{11} = 1, \quad g^{22} = \frac{1}{r^2}, \quad g^{33} = \frac{1}{r^2\sin^2\theta}, \quad D = r^2\sin\theta. \tag{9'}$$

Le hamiltonien est égal à

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] + U. \tag{10}$$

Déterminons le premier groupe d'équations (opérateur de vitesse). D'après (7) nous avons

$$\frac{dr}{dt} = [\hat{H}, r], \quad \frac{d\theta}{dt} = [\hat{H}, \theta], \quad \frac{d\varphi}{dt} = [\hat{H}, \varphi]. \tag{11}$$

[1]) Voir, par exemple, Ph. Morse, H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics*, N.Y., 1953.

Calculons la première parenthèse de Poisson. Si nous remarquons que

$$r\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)-\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)r=-2\frac{1}{r}\left(\frac{\partial}{\partial r}r\right),$$

la parenthèse de Poisson (11) nous donne

$$\mu\frac{dr}{dt}=-i\hbar\frac{1}{r}\left(\frac{\partial}{\partial r}r\right)=\hat{p}^{(r)}. \tag{12}$$

Partant de

$$\theta\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)-\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\theta=-\frac{2}{\sqrt{\sin\theta}}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sqrt{\sin\theta})$$

on trouve pour la deuxième parenthèse de Poisson

$$\mu\frac{d\theta}{dt}=-\frac{1}{r^2}\frac{i\hbar}{\sqrt{\sin\theta}}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sqrt{\sin\theta})=\hat{p}^{(\theta)}. \tag{13}$$

Quant à la troisième parenthèse, on a tout simplement

$$\mu\frac{d\varphi}{dt}=-\frac{i\hbar}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}=\hat{p}^{(\varphi)}. \tag{14}$$

Pour passer suivant la formule (8) aux composantes covariantes $\hat{P}_r$, $\hat{P}_\theta$, $\hat{P}_\varphi$ on utilise (9), (12), (13) et (14) et l'on obtient

$$\left.\begin{aligned}\hat{P}_r=-i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r}r\right),\quad \hat{P}_\theta=-\frac{i\hbar}{\sqrt{\sin\theta}}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sqrt{\sin\theta}),\\ \hat{P}_\varphi=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}.\end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Calculons maintenant le deuxième groupe d'équations quantiques de Hamilton

$$\frac{d\hat{P}_r}{dt}=[\hat{H},\hat{P}_r],\quad \frac{d\hat{P}_\theta}{dt}=[\hat{H},\hat{P}_\theta],\quad \frac{d\hat{P}_\varphi}{dt}=[\hat{H},\hat{P}_\varphi]. \tag{16}$$

Il est commode de mettre (10) sous la forme

$$\hat{H}=\frac{\hat{P}_r^2}{2\mu}+\frac{\hat{M}^2}{2\mu r^2}+U(r,\theta,\varphi), \tag{17}$$

où $\hat{M}^2$ est l'opérateur du carré du moment cinétique, et $\hat{P}_r$ le premier des opérateurs (15). Un calcul facile des parenthèses de Poisson (16) à l'aide de (17) nous fournit

$$\left.\begin{aligned}\frac{d\hat{P}_r}{dt}=-\frac{\hat{M}^2}{2\mu r^3}-\frac{\partial U}{\partial r},\quad \frac{d\hat{P}_\theta}{dt}=\frac{\cot g\,\theta}{\mu r^2\sin\theta}\left\{\hat{p}_\varphi^2-\frac{\hbar^2}{4}\right\}-\frac{\partial U}{\partial\theta},\\ \frac{d\hat{P}_\varphi}{dt}=-\frac{\partial U}{\partial\varphi}.\end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Deux de ces équations (celle en $\hat{P}_r$ et $\hat{P}_\varphi$) sont de la même forme que les équations classiques de Hamilton. Quant à l'équation en $\hat{P}_\theta$, elle renferme, au lieu du terme $\hat{P}_\varphi^2$, le terme $\hat{P}_\varphi^2 - \frac{\hbar^2}{4}$. L'apparition de la quantité $-\frac{\hbar^2}{4}$ tient à ce qu'il existe en mécanique quantique des états stables correspondant à $\hat{M}^2 = 0$, ce qui en fin de compte correspond à l'existence d'une énergie de point zéro dans les systèmes quantiques.

VIII. Conditions auxquelles doit satisfaire la fonction d'onde

Lorsqu'on cherche à préciser les conditions auxquelles doit satisfaire la fonction ψ il est tout indiqué de se baser sur les propriétés du hamiltonien $\hat{H}$, puisque c'est cet opérateur qui caractérise la nature physique du système. Partant de l'équation de Schrödinger pour ψ et ψ^* il est facile d'obtenir l'égalité suivante

$$\int \frac{\partial \psi^* \psi}{\partial t} dv = \frac{1}{i\hbar} \int \psi^* \hat{H} \psi \, dv - \frac{1}{i\hbar} \int \psi \hat{H} \psi^* \, dv = - \int \operatorname{div} \mathbf{J} \, dv, \quad (1)$$

où l'expression de la densité de courant $\mathbf{J}$ est la même que celle que nous avons obtenue au § 29. D'autre part, le caractère auto-conjugué de l'opérateur $\hat{H}$ s'exprime par la condition suivante

$$\int \psi^* \hat{H} \psi \, dv = \int \psi \, \hat{H}^* \, \psi^* \, dv. \quad (2)$$

Par conséquent, pour la classe de fonction d'onde pour laquelle cette condition se trouve remplie, on doit avoir

$$\frac{d}{dt} \int \psi^* \, \psi \, dv = - \int \operatorname{div} \mathbf{J} \, dv = - \int \mathbf{J}_N \, ds = 0. \quad (3)$$

Considérons d'abord le cas monodimensionnel $-\infty < x < \infty$. Nous avons $dv = dx$, $\operatorname{div} \mathbf{J} = \frac{dJ_x}{dx}$. Si en un certain point $x = x_1$ l'énergie potentielle $U(x)$ cesse d'être continue (elle y subit, par exemple, un saut), ce point doit être exclu de l'intégration en (3). En effectuant cette intégration nous obtenons

$$J_x(+\infty) - J_x(x_1 + 0) + J_x(x_1 - 0) - J_x(-\infty) = 0. \quad (4)$$

La densité de courant $J_x(\pm \infty)$ doit être égale à zéro, sinon les fonctions d'onde ne s'évanouiraient pas à l'infini et toutes les intégrales seraient divergentes; notons qu'en analysant la condition de formation de la fonction auto-conjuguée on constate que les fonctions propres ψ_L d'opérateurs ayant un spectre continu de L qui ne s'évanouissent pas à l'infini, doivent être remplacées par des différentielles propres qui disparaissent à l'infini (cf. annexe III).

Par suite il s'ensuit de (4) la continuité de la densité de courant

$$J_x(x_1 + 0) = J_x(x_1 - 0). \tag{5}$$

En y portant l'expression de J_x tirée de (29.5) nous obtenons

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x_1+0} = \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x-0}, \tag{6}$$

$$(\psi)_{x_1+0} = (\psi)_{x_1-0}, \tag{6'}$$

ce qui montre que la fonction d'onde et sa dérivée première sont continues.

Considérons maintenant un cas tridimensionnel et supposons qu'au point $r = 0$ l'opérateur de Hamilton présente un point singulier. En ce point le théorème de Gauss (3) est encore une fois inapplicable, ce qui implique que nous devons exclure ce point de l'espace d'intégration en l'entourant d'une sphère de rayon R petit. L'intégrale de surface figurant dans (3) se partage alors en deux: l'une se rapporte à une surface infiniment éloignée qui à la limite embrasse tout le volume, et l'autre suivant la surface de la sphère de rayon $R \to 0$:

$$\lim_{R\to 0} R^2 \int J_R \, d\Omega + \int_\infty J_N \, ds = 0. \tag{7}$$

Dans la première de ces intégrales nous avons exprimé l'élément de surface de la sphère par $ds = R^2 d\Omega$, où $d\Omega$ est un élément d'angle solide. Comme les fonctions d'onde (ou leurs différentielles propres) s'évanouissent à l'infini, la seconde intégrale est égale à zéro. En substituant dans la première intégrale $J_R = \frac{i\hbar}{2\mu}\left(\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial R} - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial R}\right)$ et en posant $\psi = u/r^\alpha$, où u est régulier pour $r \to 0$, on obtient

$$\lim_{R\to 0} \frac{R^2}{R^{2\alpha}} \int \left(u \frac{\partial u^*}{\partial r} - u^* \frac{\partial u}{\partial r}\right)_{r=R} d\Omega = 0. \tag{8}$$

Ce qui n'est possible que si $\alpha < 1$. Ceci montre que les fonctions d'onde ne peuvent en aucun cas tendre vers l'infini plus rapidement que $1/r^\alpha$, avec $\alpha < 1$.

La fonction d'onde peut ne plus être univoque lorsqu'on utilise les coordonnées cycliques, tel un angle φ mesuré par rapport à un certain axe. Dans ce dernier cas les angles φ et $\varphi + 2\pi$ caractérisent une même position dans l'espace, et par suite la probabilité $\psi^*\psi$ qui est une quantité observable est nécessairement une fonction univoque de l'angle φ. A priori on ne peut en dire autant de la fonction ψ elle-même. Cependant en s'appuyant sur les propriétés des fonctions sphériques et l'équation de continuité (1), on peut montrer par des raisonnements analogues à ceux que nous venons d'utiliser ci-dessus que la fonction ψ doit être univoque (sinon le caractère auto-conjugué de l'opérateur $\hat{H}$ ne peut être assuré) [1]. Ainsi

[1] W. Pauli, *Die allgemeinen Prinzipien der Wellenmechanik*, § 6, Springer, Berlin, 1933.

les conditions naturelles imposées à la fonction d'onde par la conservation du nombre de particules (3) se réduit en fin de compte à l'exigence que l'opérateur (2) soit auto-conjugué.

En ce qui concerne les autres opérateurs $\hat{L}$ l'existence d'opérateurs auto-conjugués doit dépendre de leur nature puisque la classe des fonctions d'onde admise est fixée par l'opérateur $\hat{H}$ et par les solutions de continuité qu'il présente.

IX. Résolution de l'équation de l'oscillateur

Le problème du calcul des niveaux quantiques d'un oscillateur se ramène à l'équation

$$\psi'' + (\lambda - \xi^2)\,\psi = 0. \tag{1}$$

Nous voulons trouver les solutions finies et continues de cette équation.

Etudions le comportement asymptotique (1), c'est-à-dire pour $\xi = \pm\infty$. Ces points sont des points singuliers de l'équation ci-dessus. Posons

$$\psi(\xi) = e^{f(\xi)}\,v(\xi). \tag{2}$$

En portant (2) dans (1) on a

$$v'' + 2f'v' + (f'' + f'^2 + \lambda - \xi^2)\,v = 0. \tag{3}$$

Afin que la fonction $e^{f(\xi)}$ soit le facteur déterminant le comportement asymptotique de $\psi(\xi)$, f doit être choisi de telle façon que le coefficient $f'' + f'^2 - \xi^2$ soit régulier aux points singuliers $\xi = \pm\infty$, ce qui revient à exiger que le terme en ξ^2 disparaisse. Ceci donne

$$f(\xi) = \pm\frac{1}{2}\,\xi^2. \tag{4}$$

On peut donc représenter la solution de l'équation (1) sous la forme suivante

$$\psi(\xi) = c_1 e^{-1/2\,\xi^2}\,v_1(\xi) + c_2 e^{-1/2\,\xi^2}\,v_2(\xi). \tag{5}$$

Comme nous cherchons des solutions finies de ψ, nous prendrons la solution particulière $c_2 = 0$, ce qui revient à prendre ψ sous la forme

$$\psi(\xi) = e^{-1/2\,\xi^2}\,v(\xi). \tag{6}$$

Nous aurons maintenant pour la fonction v l'équation suivante

$$v'' - 2\,\xi v' + (\lambda - 1)\,v = 0. \tag{7}$$

Le point $\xi = 0$ est un point régulier, ce qui nous permet de chercher v sous la forme d'une série de Taylor

$$v = \sum_{k=0}^{\infty} a_k\,\xi^k. \tag{8}$$

En portant (8) dans (7) et en groupant les termes de même puissance en ξ, nous obtenons une formule de récurrence pour la détermination des coefficients a_k:

$$(k+2)(k+1)\,a_{k+2} - 2\,ka_k + (\lambda - 1)\,a_k = 0. \tag{9}$$

On en tire

$$a_{k+2} = \frac{2\,k - (\lambda - 1)}{(k+2)(k+1)}\,a_k. \tag{10}$$

Si la série (8) prend fin au n-ième terme, v sera un polynôme de degré n. La solution (6) sera alors finie, continue et univoque pour tout le domaine de variations $-\infty < \xi < +\infty$. Ces solutions seront précisément les fonctions propres de l'équation (1). Il s'ensuit de (10) que la série ne peut s'arrêter que pour des valeurs de λ déterminées par la formule suivante

$$\lambda = 2\,n + 1, \qquad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{11}$$

C'est la formule (47.6).

Le polynôme $v(\xi)$ dont les coefficients sont donnés par la formule (10) pour $\lambda = 2\,n + 1$ est connu sous le nom de polynôme de Tchebychev-Hermite.

On désigne généralement ce polynôme par le symbole $H_n(\xi)$; il satisfait à l'équation (7) pour $\lambda = 2\,n + 1$, donc à l'équation

$$H_n'' - 2\,\xi H_n' + 2\,nH_n = 0. \tag{12}$$

Il est facile de vérifier que cette équation est satisfaite par le polynôme

$$e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n}\,(e^{-\xi^2}).$$

De ce fait H_n ne diffère de ce polynôme que par un facteur constant. En utilisant la définition usuelle nous poserons

$$H_n(\xi) = (-1)^n\, e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n}\,(e^{-\xi^2}). \tag{13}$$

(Il est facile de se rendre compte que les coefficients du polynôme (13) satisfont à la formule de récurrence (10) pour $\lambda = 2\,n + 1$.)

Le polynôme H_n défini par la formule (47.8) diffère de celui donné dans (13) par le facteur $\sqrt{2^n n!\,\sqrt{\pi}}$ qui a été choisi de telle façon que la fonction $\psi_n(\xi)$ soit normée à 1. Dans le texte nous avons indiqué le polynôme normé de Tchebychev-Hermite

$$H_n(\xi) = \frac{(-1)^n}{\sqrt{2^n\, n!\,\sqrt{\pi}}}\, e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n}\,(e^{-\xi^2}). \tag{14}$$

La solution propre de l'équation (1) correspondant à la valeur propre $\lambda = 2\,n + 1$ peut s'écrire maintenant sous la forme suivante

$$\psi^n(\xi) = e^{-1/2\xi^2}\, H_n(\xi), \tag{15}$$

où $H_n(\xi)$ désigne le polynôme normé de Tchebychev-Hermite (14).

L'opérateur déterminant l'équation (1) étant de caractère auto-conjugué, les fonctions $\psi_n(\xi)$ doivent être orthogonales. Il est facile de s'en rendre compte directement. En effet pour deux fonctions ψ_n et $\psi_{n'}$ on a

$$\frac{d^2\psi_n}{d\xi^2} + (2n + 1 - \xi^2)\,\psi_n = 0,$$

$$\frac{d^2\psi_{n'}}{d\xi^2} + (2n' + 1 - \xi^2)\,\psi_n' = 0.$$

En multipliant la première équation par ψ_n' et la seconde par ψ_n, puis retranchant l'une de l'autre et intégrant le résultat par rapport à ξ, on obtient

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left(\psi_{n'} \frac{d^2\psi_n}{d\xi^2} - \psi_n \frac{d^2\psi_{n'}}{d\xi^2}\right) d\xi = -2\,(n - n') \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n\, \psi_{n'}\, d\xi.$$

Le premier membre est égal à

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d}{d\xi} \left(\psi_{n'} \frac{d\psi_n}{d\xi} - \psi_n \frac{d\psi_{n'}}{d\xi}\right) d\xi = \left(\psi_{n'} \frac{d\psi_n}{d\xi} - \psi_n \frac{d\psi_{n'}}{d\xi}\right)\Bigg|_{-\infty}^{+\infty} = 0,$$

soit

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{n'}\psi_n d\xi = 0.$$

En intégrant par parties on constate que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n\psi_n d\xi = 1;$$

ct par conséquent

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n\psi_{n'}\, d\xi = \delta_{nn'}. \tag{16}$$

Ce résultat montre que les fonctions ψ_n forment un système de fonctions orthogonales normées. Toute fonction $\psi(\xi)$ (sans tenir compte des restrictions qui nous importent peu) peut être présentée sous la forme d'une série

$$\psi(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n\psi_n(\xi), \tag{17}$$

avec

$$c_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\xi)\, \psi_n(\xi)\, d\xi. \tag{18}$$

Examinons maintenant les propriétés des polynômes de Tchebychev-Hermite non normés (13). En appliquant la formule de Cauchy la dérivée $\frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}$ peut être mise sous la forme d'une intégrale prise le long d'un contour fermé, le contour enveloppant le point ξ

$$\frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} = \frac{n!}{2\pi i} \int \frac{e^{-z^2}}{(z-\xi)^{n+1}} dz. \tag{19}$$

Par suite on tire de (13)

$$e^{-\xi^2} H_n(\xi) = (-1)^n \frac{n!}{2\pi i} \int \frac{e^{-z^2}}{(z-\xi)^{n+1}} dz.$$

En posant $z = \xi - t$, on obtient

$$\frac{1}{n!} H_n(\xi) = \frac{1}{2\pi i} \int \frac{e^{-t^2+2t\xi}}{t^{n+1}} dt \tag{20}$$

(le contour enveloppe le point $t = 0$). Il s'ensuit de (20) que

$$e^{-t^2+2t\xi} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} H_n(\xi) t^n, \tag{21}$$

ce qui signifie que $e^{-t^2+2t\xi}$ est la fonction génératrice de $H_n(\xi)$.

La fonction génératrice (21) permet d'établir une importante relation de récurrence entre les polynômes de Tchebychev-Hermite. A cet effet différentions (21) par rapport à t

$$e^{-t^2+2t\xi}(2\xi - 2t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!} H_n(\xi) t^{n-1},$$

c'est-à-dire

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{2\xi}{n!} H_n(\xi) t^n - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{n!} H_n(\xi) t^{n+1} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!} H_n(\xi) t^{n-1}. \tag{22}$$

En groupant les coefficients des mêmes puissances de t on obtient

$$2\xi H_n(\xi) = H_{n+1}(\xi) + 2nH_{n-1}(\xi). \tag{23}$$

En multipliant par ξ et utilisant à nouveau (23) on obtient

$$2\xi^2 H_n(\xi) = (2n+1) H_n(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+2}(\xi) + 2n(n-1) H_{n-2}(\xi). \tag{24}$$

Multiplions ces deux dernières égalités par $e^{-\xi^2}$ et remplaçons les polynômes d'Hermite non normés par des polynômes normés (pour ce faire, chaque polynôme H_m figurant dans (23) et (24) doit être multiplié et divisé par $\sqrt{2^m m! \sqrt{\pi}}$). Après simplification on arrive aux relations de récurrence pour les fonctions d'onde (15)

$$\xi\psi_n(\xi) = \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1}(\xi) + \sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1}(\xi). \tag{25}$$

De là on obtient l'intégrale que l'on rencontre aux §§ 47, 48. En multipliant (25) par $\psi_m(\xi)$, intégrant par rapport à ξ et tenant compte de l'orthogonalité et de la normation des fonctions ψ_n (16), on obtient

$$\int \psi_m \, \xi \, \psi_n \, d\xi = \sqrt{\frac{n+1}{2}}\, \delta_{m,n+1} + \sqrt{\frac{n}{2}}\, \delta_{m,\,n-1}, \tag{26}$$

ce qui nous donne l'intégrale (48.7).

En procédant de la même façon on peut, partant de (25) et de la propriété d'orthogonalité, calculer les intégrales de toute puissance entière et positive de ξ.

X. Electron dans un champ magnétique homogène

Avec la forme (57.1) du potentiel vecteur **A** la fonction de Hamilton se présente comme suit

$$H = \frac{1}{2\mu}\left(p_x + \frac{e}{c}\mathcal{H} y\right)^2 + \frac{p_y^2}{2\mu} + \frac{p_z^2}{2\mu}. \tag{1}$$

On en tire

$$\left.\begin{aligned} \frac{dp_x}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x} = 0, \quad \frac{dp_y}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial y} = -\frac{e\mathcal{H}}{\mu c}\left(p_x + \frac{e}{c}\mathcal{H}y\right), \\ \frac{dp_z}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial z} = 0, \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

$$\begin{gathered} \frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_x} = \frac{1}{\mu}\left(p_x + \frac{e}{c}\mathcal{H}y\right), \\ \frac{dy}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_y} = \frac{p_y}{\mu}, \quad \frac{dz}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_z} = \frac{p_z}{\mu}. \end{gathered} \tag{3}$$

Par conséquent

$$p_x = \text{const} = p_x^0, \quad p_z = \text{const} = p_z^0, \tag{4}$$

$$\mu \frac{d^2 y}{dt^2} = -\frac{e\mathcal{H}}{\mu c}\left(p_x^0 + \frac{e}{c}\mathcal{H}y\right). \tag{5}$$

En posant

$$y = Y - \frac{cp_x^0}{e\mathcal{H}}, \quad \omega_0 = \frac{e\mathcal{H}}{\mu c}, \tag{6}$$

on obtient

$$\frac{d^2Y}{dt^2} = -\omega_0^2 Y, \quad Y = a \sin \omega_0 t + b \cos \omega_0 t, \tag{7}$$

et par suite

$$y = a \sin \omega_0 t + b \cos \omega_0 t - \frac{cp_x^0}{e\mathcal{H}}. \tag{8}$$

D'autre part

$$\mu \frac{dx}{dt} = p_z^0 + \frac{e}{c} \mathcal{H} y = p_z^0 + \frac{e}{c} \mathcal{H} \left(a \sin \omega_0 t + b \cos \omega_0 t - \frac{cp_z^0}{e\mathcal{H}} \right), \qquad (9)$$

$$x = -a \cos \omega_0 t + b \sin \omega_0 t + x_0, \qquad (10)$$

ce qui signifie que nous avons affaire à un mouvement circulaire

$$(x - x_0)^2 + \left(y + \frac{cp_z^0}{e\mathcal{H}} \right)^2 = a^2 + b^2$$

avec pour centre $x = x_0$, $y = -\frac{cp_z^0}{e\mathcal{H}}$ et de rayon $R = \sqrt{a^2 + b^2}$. L'énergie du mouvement ne dépend pas de p_x^0, cette grandeur déterminant la position du centre du mouvement circulaire.

On constate que ce calcul classique est similaire au calcul quantique que nous avons donné au § 57.

XI. Coordonnées de Jacobi

D'après les formules de transformation (104.3) on a

$$\frac{\partial \xi_j}{dx_k} = \frac{m_k}{M_j}, \quad k \leqslant j; \quad \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} = -1, \quad k = j + 1; \quad \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} = 0, \quad k > j + 1, \qquad (1)$$

où

$$M_j = \sum_{k=1}^{j} m_k \qquad (2)$$

représente la masse des j premières particules. A l'aide de (1) et (2) on obtient

$$\sum_{k=1}^{N} \frac{\partial \psi}{\partial x_k} = \sum_{k=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \frac{\partial \psi}{\partial \xi_j} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} = \sum_{j=1}^{N} \frac{\partial \psi}{\partial \xi_j} \sum_{k=1}^{N} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} = \sum_{j=1}^{N} \frac{\partial \psi}{\partial \xi_j} \left\{ \sum_{k=1}^{j} \frac{m_k}{M_j} + \frac{\partial \xi_j}{\partial x_{j+1}} \right\} = \frac{\partial \psi}{\partial \xi_N} = \frac{\partial \psi}{\partial X}, \qquad (3)$$

c'est-à-dire que nous retrouvons la formule (104.9) qui a été donnée dans le texte. On calcule par un procédé similaire l'opérateur de l'énergie cinétique. Il suffit de calculer l'opérateur

$$D_x \psi = \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_k^2} = \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k} \sum_{j=1}^{N} \sum_{j'=1}^{N} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j \partial \xi_{j'}} \frac{\partial \xi_j}{\partial x_k} \frac{\partial \xi_{j'}}{\partial x_k}. \qquad (4)$$

A l'aide de (1) et (2) on obtient

$$D_x\psi = \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k}\left\{\sum_{j}^{N} \sum_{j'=k}^{N} \frac{m_k^2}{M_j M_{j'}} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j \partial \xi_{j'}} - 2 \sum_{j=k}^{N} \frac{m_k}{M_j} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j \partial \xi_{k-1}} + \right.$$

$$\left. + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_{k-1}^2}\right\} = \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k}\left\{2 \sum_{j>j'=k}^{N} \sum^{N} \frac{m_k^2}{M_j M_{j'}} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j \partial \xi_{j'}} - 2 \sum_{j=k}^{N} \frac{m_k}{M_j} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j \partial \xi_{k-1}}\right\} +$$

$$+ \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k}\left\{\sum_{j=k}^{N} \frac{m_k^2}{M_j^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_{k-1}^2}\right\}. \quad (5)$$

Il est facile de voir (en intervertissant l'ordre des sommations suivant k, j, j') que la première somme en k figurant dans (5) est égale à zéro. La deuxième somme se transforme de la manière suivante:

$$\sum_{k=1}^{N} \frac{1}{m_k}\left\{\sum_{j=k}^{N} \frac{m_k^2}{M_j^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_{k-1}^2}\right\} = \sum_{j=1}^{N} \sum_{k=1}^{j} \frac{m_k}{M_j^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j^2} +$$

$$+ \sum_{k=1}^{N-1} \frac{1}{m_{k+1}} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_k^2} = \sum_{j=1}^{N} \frac{1}{M_j} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j^2} + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{m_{j+1}} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j^2} =$$

$$+ \frac{1}{M} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_N^2} + \sum_{j=1}^{N-1} \left(\frac{1}{M_j} + \frac{1}{m_{j+1}}\right) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j^2}, \quad (6)$$

c'est-à-dire

$$D_x \psi = \frac{1}{M} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_N^2} + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{\mu_j} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_j^2}, \quad (7)$$

où μ_j est la masse réduite du centre de masse des j premières particules et de la $(j + 1)$-ième

$$\frac{1}{\mu_j} = \frac{1}{M_j} + \frac{1}{m_{j+1}}. \quad (8)$$

Remarquant que

$$D\psi = (D_x + D_y + D_z)\, \psi, \quad (9)$$

de (7) on obtient (104.4)

$$D\psi = \frac{1}{M} \nabla_N^2\, \psi + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{\mu_j} \nabla_j^2\, \psi. \quad (10)$$

XII. Principe de causalité et propriétés analytiques d'une onde diffusée

Considérons un exemple particulièrement simple qui permet de bien mettre en évidence le lien existant entre la causalité et la possibilité d'accéder au plan complexe de la variable $\omega = \frac{E}{\hbar}$ (ω — fréquence, E — énergie).

Supposons qu'un champ diffusé $\psi(t)$ dépende d'une source $Q(t)$ conformément à la relation

$$\psi(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{H}(t - t')\, Q(t')\, dt'. \tag{1}$$

A proximité d'un point t' modifions la source de telle façon que la variation résultante soit de la forme

$$\delta Q(t) = \varepsilon \delta(t - t'), \tag{2}$$

ε étant une quantité caractérisant la modification de la source. La dérivée fonctionnelle de $\psi(t)$ par rapport à $Q(t')$ est donnée par

$$\frac{\delta \psi(t)}{\delta Q(t')} = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{\varepsilon} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{H}(t - t')\, [Q(t') + \delta Q(t') - Q(t')]\, dt'. \tag{3}$$

En portant (2) dans (3) nous obtenons

$$\frac{\delta \psi(t)}{\delta Q(t')} = \mathcal{H}(t - t'). \tag{4}$$

Pour que le principe de causalité se trouve satisfait il est indispensable que $\psi(t)$ ne dépende de la force de la source $Q(t')$ qu'aux instants antérieurs à t. Cela revient à exiger que soit remplie la condition suivante

$$\frac{\delta \psi(t)}{\delta Q(t')} = 0 \quad \text{pour} \quad t' > t. \tag{5}$$

Il s'ensuit que $\mathcal{H}(t' - t)$ doit être égal à zéro pour $t' > t$, et par conséquent

$$\psi(t) = \int_{0}^{\infty} \mathcal{H}(t')\, Q(t - t')\, dt'. \tag{6}$$

Dans le cas particulier où la source $Q(t)$ serait concentrée en un point $t = 0$, on aura

$$\psi(t) = \begin{cases} \mathcal{H}(t), & t > 0, \\ 0 & t < 0. \end{cases} \tag{7}$$

Calculons la composante de Fourier de $\psi(t)$

$$\widetilde{\psi}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t}\, \psi(t)\, dt = \int_{0}^{\infty} e^{i\omega t}\, \mathcal{H}(t)\, dt. \tag{8}$$

On voit que si l'on considère ω comme une variable complexe, l'intégrale (8) doit converger pour $\operatorname{Im} \omega > 0$, ce qui implique que $\widetilde{\psi}(\omega)$ représente

une fonction analytique dans le demi-plan supérieur. Ces considérations établissent le lien entre le principe de causalité et les propriétés analytiques de l'onde diffusée. Cette même constatation se laisse établir en utilisant la fonction de retard de Green de l'équation de Schrödinger (cf. annexe XIII).

XIII. Fonction de Green de l'équation libre de Schrödinger

L'équation de Schrödinger se rapportant à un potentiel $V(\mathbf{x}, t)$

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = V \psi \tag{1}$$

peut s'écrire en forme d'équation intégrale. Pour cela nous considérerons d'abord la fonction de Green $g(\mathbf{x}, t)$ de l'équation libre de Schrödinger que l'on définit comme suit:

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\right) g(\mathbf{x}, t) = \delta^{(3)}(\mathbf{x})\, \delta(t). \tag{2}$$

Afin de fixer d'une façon univoque la solution de cette équation non homogène, on doit imposer des conditions supplémentaires auxquelles doit satisfaire la fonction $g(\mathbf{x}, t)$ que l'on cherche à définir. Exigeons que

$$g(\mathbf{x}, t) = 0 \text{ avec } t < 0. \tag{3}$$

Une telle fonction de Green est appelée fonction de retard.

A l'aide de la fonction $g(\mathbf{x}, t)$ la solution de l'équation complète de Schrödinger (1) se laisse présenter sous la forme suivante:

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \psi_0(\mathbf{x}, t) + \int g(\mathbf{x} - \mathbf{x}', t - t')\, V(\mathbf{x}', t')\, \psi(\mathbf{x}', t')\, d\mathbf{x}'\, dt', \tag{4}$$

où $\psi_0(\mathbf{x}, t)$ est la solution de l'équation libre de Schrödinger (équation (1) où $V = 0$). Il est facile de préciser la signification physique de $\psi_0(\mathbf{x}, t)$ en supposant que le potentiel $V(\mathbf{x}, t)$ n'est « branché » qu'au bout d'un intervalle de temps $t = t_0$. Il découle alors de l'équation (4) que pour $t < t_0$ $\psi(\mathbf{x}, t) = \psi_0(\mathbf{x}, t)$, ce qui signifie que $\psi_0(\mathbf{x}, t)$ représente la fonction d'onde qui caractérisait le système avant qu'il ait été soumis à une interaction.

L'intégration par rapport à dt' de l'équation (4) ne s'effectue que pour $t' < t$ en vertu de la propriété (3) de la fonction de retard de Green. Or c'est ce qui reflète la manifestation du principe de causalité en mécanique quantique: à un instant donné t la valeur de la fonction d'onde $\psi(\mathbf{x}, t)$ n'est déterminée que par les actions auxquelles le système quantique avait été soumis à des instants antérieurs $t' < t$.

D'un point de vue mathématique l'expression (4) est une équation intégrale de la fonction d'onde $\psi(\mathbf{x}, t)$ qui avant interaction avait pour valeur $\psi_0(\mathbf{x}, t)$.

Nous allons chercher maintenant la forme explicite de la fonction de Green $g(\mathbf{x}, t)$. Représentons-la par une intégrale de Fourier

$$g(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int \tilde{g}(\omega, \mathbf{k}) e^{-(i\omega t - \mathbf{kx})} d\omega d\mathbf{k}.$$

Remarquons par ailleurs que

$$\delta^3(x)\,\delta(t) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int e^{-i(\omega t - \mathbf{kx})} d\omega\, d\mathbf{k}.$$

En portant cette dernière expression dans (2) et en identifiant les coefficients des harmoniques de même ordre nous trouvons

$$\tilde{g}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar\omega - \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m}}.$$

Par suite

$$g(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(2\pi)^4 \hbar} \int \frac{e^{-i\omega t + i\mathbf{kx}}}{\omega - \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m}} d\omega\; d\mathbf{k}. \tag{5}$$

Considérons d'abord l'intégration par rapport à ω. L'expression figurant sous le signe intégrale présente un pôle pour $\omega = \omega_0 = \dfrac{\hbar k^2}{2m}$. Afin que la formule (5) ait un sens il faut déterminer le trajet de contournement de ce pôle dans le plan complexe ω. Choisissons un trajet tel que la condition (3) soit remplie.

Il est facile de s'assurer que le contour représenté fig. 103 permet d'arriver au résultat recherché. En effet si $t < 0$, l'intégrale par rapport à $d\omega$ de (5) se laisse calculer à l'aide du théorème des résidus en complétant le contour C de la fig. 103 par un hémicercle de rayon infiniment grand tracé dans le demi-plan supérieur, ce qui se laisse faire grâce à la présence du facteur $e^{-i\omega t}$ dans l'expression figurant sous le signe intégrale de (5). Le pôle $\omega = \omega_0$ reste, lui, en dehors du contour, de sorte que le résidu est nul. En conséquence pour $t < 0$, $g(\mathbf{x}, t) = 0$.

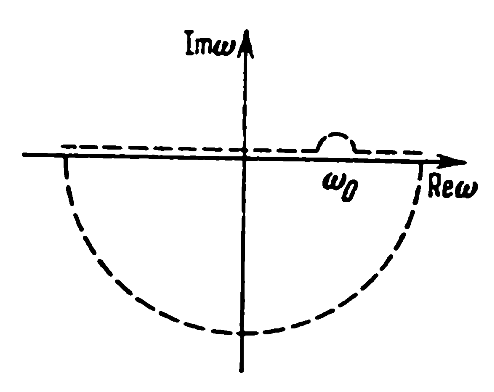


Fig. 103. Plan complexe d'une variable ω et contour d'intégration pour $t > 0$.
Le rayon du demi-cercle $R = |\omega| \to \infty$.

Dans le cas où $t > 0$, en contourant le pôle par en haut et en clôturant le trajet par un hémicercle infiniment grand dans le demi-plan inférieur, nous ramenons l'intégrale par rapport à ω à un résidu au pôle $\omega = \omega_0$. Nous obtenons donc

$$g(\mathbf{x}, t) = \frac{2\pi i}{\hbar} \int e^{-i\frac{\hbar k^2}{2m} t + i\mathbf{kx}} d\mathbf{k}. \tag{6}$$

L'intégrale figurant dans (6) peut être ramenée à des intégrales de type $\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-iaz^2}\, dz = (\pi/ia)^{1/2}$ $(a > 0)$. Sans nous arrêter à la marche des calculs, nous indiquons le résultat final

$$g(\mathbf{x}, t) = \begin{cases} -\frac{i}{\hbar}\left(\frac{m}{2\pi i\hbar t}\right)^{3/2} e^{i\frac{m}{2\hbar}\frac{x^2}{t}}, & t > 0, \\ 0, & t < 0. \end{cases}$$

Remarquons que si nous avions contourné le pôle $\omega = \omega_0$ par en bas, nous aurions obtenu une fonction de Green d'avance, répondant à une inversion de temps $t \to -t$. Cette dernière fonction est nulle pour $t > 0$. La fonction d'avance de Green reflète elle aussi le principe de causalité, mais correspond à d'autres conditions initiales, à savoir: connaissant quelle sera la fonction d'onde à l'avenir ($t = +\infty$), la déterminer aux instants antérieurs. Le problème ainsi posé ne trouve pas d'applications pratiques.

XIV. Calcul de l'interaction d'une microparticule avec un corps macroscopique

En qualité de corps macroscopique considérons une petite bille de masse M; soit Q la coordonnée de son centre de gravité. La fig. 102 représente l'allure de l'énergie potentielle $U(Q)$. Au sommet du cône tronqué on a pratiqué un creux qui confère à la bille une stabilité relative, mais il suffit de communiquer à la bille une très faible énergie ΔE pour que la bille soit mise en branle et dévale la côte. Désignons par x la coordonnée et par μ la masse de la microparticule. Nous admettrons que la microparticule est libre de toute action. Pour simplifier le problème nous supposerons que l'interaction de la microparticule et de la bille s'effectue en son centre. L'énergie d'interaction s'écrit alors sous la forme suivante

$$W(Q, x) = g\delta(Q - x), \tag{1}$$

où g est une constante d'interaction.

Cherchant à simplifier au maximum le problème nous assignons à la bille un seul degré de liberté. Dans ces conditions il est non seulement superflu d'utiliser la matrice de densité, mais encore il est commode d'utiliser les fonctions d'onde. Supposons qu'à l'instant $t = 0$ la microparticule est décrite par l'onde stationnaire:

$$\varphi_k(x) = \varphi_k^+(x) + \varphi_k^-(x), \tag{2}$$

avec

$$\varphi_k^{\pm}(x) = \frac{e^{\pm ikx}}{\sqrt{2\pi}}. \tag{3}$$

k représente ici l'impulsion de la particule (nous poserons dans ce qu suit que la constante de Planck est égale à 1). Désignons par

$$\varphi_{k'}^{*}(x) = \frac{e^{-ik'x}}{\sqrt{2\pi}}, \qquad (3')$$

la fonction d'onde conjuguée de la microparticule à l'état final donc après diffusion sur la bille. La fonction d'onde de la bille à l'instant initial lorsqu'elle se trouve encore logée dans le creux au sommet du cône, se laisse approximativement décrite par la fonction caractérisant l'état inférieur de l'oscillateur

$$\psi_0(Q) = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi a^2}}\, e^{-\frac{Q^2}{2a^2}}, \qquad (4)$$

où a est l'amplitude des oscillations de la bille dans le creux (cf. fig. 102). Après que la microparticule aura été diffusée par la bille, cette dernière acquiert une impulsion p'; comme la masse de la bille est grande, sa fonction d'onde $\psi_{p'}(Q)$ peut être décrite par la fonction d'action $S(p', Q)$, de sorte que

$$\psi_{p'}^{*}(Q) = N_{p'}\, e^{\frac{i}{\hbar} S(p', Q)}. \qquad (5)$$

Tant que la bille repose sur le sommet du cône tronqué, $S(p', Q) = p'Q$. Np' est un facteur de normation. Une fois déplacée de sa position sur ce sommet, la bille dévale le flanc du cône en un mouvement accéléré, de sorte que son impulsion p' devient une fonction croissante de Q. Simultanément diminue la longueur d'onde $\lambda\!\!\!^{-} = \frac{\hbar}{p'}$, ainsi que cela est représenté fig. 102. Nous verrons ci-dessous qu'il n'est nul besoin de calculer la fonction $S(p', Q)$. Il résulte de ce que nous venons de dire que la fonction d'ensemble de notre système se présente à l'instant initial sous la forme

$$\Phi_{ok}(Q, x) = \psi_0(Q)\left[\varphi_k^{+}(x) + \varphi_k^{-}(x)\right] = \Phi_{ok}^{+}(Q, x) + \Phi_{ok}^{-}(Q, x). \qquad (6)$$

D'après (3') et (5) une des fonctions possibles de l'état final sera

$$\Phi_{p',k'}(Q, x) = \psi_{p'}(Q)\, \varphi_{k'}(x). \qquad (7)$$

Pour calculer la fonction d'ensemble du système à un instant t on utilise la méthode qui a été exposée aux §§ 84, 85. Dans la formule (84.8) la première des sommes qui y figure ne comporte qu'un seul état initial puisque d'après notre hypothèse le problème ne comporte aucun autre niveau discret. De ce fait l'indice n de (84.8) représente les deux indices 0 et k qui figurent dans (6). L'indice α continuellement variable représente, lui, les indices p' et k' figurant dans (7). D'après (84.9) et (84.10) [1]) les coef-

[1]) Nous omettrons l'indice (1) auprès de c([1]) pour simplifier l'écriture.

ficients c_α sont des fonctionnelles linéaires de la fonction initiale $\psi_n(x)$. Par suite les coefficients de notre problème se présentent comme des fonctionnelles linéaires de Φ^+_{0k} et Φ^-_{0k}. A l'aide de ces considérations nous pouvons exprimer la fonction d'onde totale de notre système à un instant t par

$$\Phi(Q, x, t) = \Phi_0(Q, x) + \Phi^+(Q, x, t) + \Phi^-(Q, x, t), \tag{8}$$

les fonctions Φ^+ et Φ^- étant définies par la formule

$$\Phi^\pm(Q, x, t) = \int c^\pm_{p'k'}(t)\, \Phi_{p'k'}(Q, x)\, e^{-i(E_{p'} + \varepsilon_{k'})t}\, dp'\, dk'. \tag{9}$$

$E_{p'} = \frac{p'^2}{2M}$ est l'énergie cinétique de la bille après qu'elle aura été éjectée de son creux, $\varepsilon_{k'} = \frac{k'^2}{2M}$ est l'énergie de la particule après diffusion. A l'état initial ces grandeurs avaient les valeurs suivantes:

$$E = E_0, \quad \varepsilon_k = \frac{k^2}{2M}. \tag{10}$$

En introduisant la notation

$$\Omega = E_0 + \varepsilon_k - E_{p'} - \varepsilon_{k'}. \tag{11}$$

On obtient conformément à (84.13)

$$c^\pm_{p'k'}(t) = \frac{e^{-i\Omega t} - 1}{\Omega}\, W^\pm_{p', k'; 0, k}, \tag{12}$$

avec

$$W^\pm_{p', k'; 0, k} = g \int \psi^*_{p'}(Q)\, \frac{e^{-ik'x}}{\sqrt{2\pi}}\, \delta(Q - x)\, \psi_0(Q)\, \frac{e^{\pm ikx}}{\sqrt{2\pi}}\, dQ\, dx. \tag{13}$$

En intégrant par rapport à x et en remarquant que dans la région où $\psi_0(Q)$ est différent de zéro, la fonction $\psi^*_{p'}(Q)$ se laisse approximativement représenter par l'onde $N^*_{p'}\, e^{-ip'Q}$, on obtient après intégration par rapport à Q la composante de Fourier de $\psi_0(Q)$. Cette composante appartient à un harmonique de nombre d'onde égal à $q = k' + p' \pm k$:

$$W^\pm = g N^*_{p'}\, \widetilde{\psi}_0(k' + p' \pm k). \tag{14}$$

Pour un creux peu profond $\widetilde{\psi}_0(q)$ n'est différent de zéro qu'au voisinage de $q = 0$, ce qui implique

$$k' + p' \pm k \approx 0. \tag{15}$$

Par ailleurs la loi de conservation qui est naturellement respectée dans notre cas (système conservatif!) nous donne

$$(k' - k)(k' + k) = 2\mu E_0 - \frac{\mu}{M} p'^2, \tag{16}$$

il s'ensuit que pour μ petit et M grand on a

$$(k' - k)(k' + k) \approx 0. \tag{17}$$

En identifiant avec (15) on trouve

$$k' = \pm k, \quad p' = \pm 2\,k. \tag{18}$$

Cela signifie que la microparticule subit une réflexion élastique sur la bille qui reçoit une impulsion $\pm 2\,k$, résultat bien évident. En considérant les formules (9), (12), (14) on obtient l'expression suivante pour les fonctions d'onde $\Phi^{\pm}(Q, x, t)$:

$$\Phi^{\pm}(Q, x, t) = -\frac{g}{\sqrt{2\pi}} e^{-i(E_0 + \varepsilon_k)t} \int N_{p'}^{*} \tilde{\psi}_0 (p' + k' \pm k) \times$$

$$\times \frac{1 - e^{-i\Omega t}}{\Omega} \psi_{p'}(Q)\, e^{ik'x}\, dp'\, dk'. \tag{19}$$

La contribution principale à la valeur de l'intégrale (19) est fournie par la région adjacente au point de résonance $\Omega = 0$. Dans cette région nous avons:

$$\Omega = E_0 + \varepsilon_k - \varepsilon_{k'} - E_p + (E_p - E_{p'}) = E_p - E_{p'} =$$

$$= \frac{1}{2M}(p^2 - p'^2) = \frac{p + p'}{2M}(p - p') = v(p - p'), \tag{20}$$

p est la valeur de l'impulsion de la bille après l'acte de diffusion et v sa vitesse. Introduisons maintenant de nouvelles variables d'intégration

$$z = \Omega t, \quad \frac{dz}{vt} = -dp', \tag{21}$$

$$q = p' + k' \pm k = k' \pm k + p - \frac{z}{vt}, \quad dq = dk'. \tag{22}$$

Après intégration de (19) par rapport à q et à z nous obtenons

$$\Phi \pm (Q, x, t) =$$

$$= -\frac{g}{\sqrt{2\pi}} e^{-i(E_0 + \varepsilon_k)t} \frac{|Np|^2}{v} \psi_0(x)\, e^{ipQ - i(p \mp k)x} F\left(\frac{Q - x}{vt}\right), \tag{23}$$

le dernier terme du second membre est égal à

$$F\left(\frac{Q - x}{vt}\right) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1 - e^{-iz}}{z} e^{-\frac{iz}{vt}(Q - x)} dz. \tag{24}$$

Cette intégrale est la différence de deux intégrales discontinues

$$F\left(\frac{Q - x}{vt}\right) = J\left(\frac{x - Q}{vt}\right) - J\left(\frac{vt + x - Q}{vt}\right), \tag{25}$$

avec

$$J(a) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{iaz}}{z}\, dz = \begin{cases} 2\pi i, & a > 0, \\ -2\pi i, & a < 0. \end{cases}$$

Par suite de la présence du facteur $\psi_0(x)$ les fonctions $\Phi^{\pm}(Q, x, t)$ s'évanouissent pour $x \gg a$, donc en dehors du creux où repose la bille. Aussi est-il commode d'analyser la formule (25) en y posant $x = 0$. Remarquons qu'à Φ^+ correspond $v > 0$ et à Φ^- correspond $v < 0$. Par conséquent si $Q < 0$, on a $\Phi^+ = 0$; si $vt > Q > 0$, $F = -4\pi i$, et enfin si $Q > vt$, F redevient nul. En procédant de même nous trouverons pour la fonction Φ^- qu'en dehors de l'intervalle $vt < Q < 0$, $F = 0$.

Formons maintenant la matrice de densité correspondant au cas à l'étude:

$$\rho(Q, x; Q', x', t) = \Phi^*(Q, x, t)\, \Phi(Q', x', t). \tag{26}$$

On doit y substituer la fonction d'onde (8) avec les valeurs de Φ^+ et Φ^- données par (23). Il est facile de constater que lorsque $|Q|$, $|Q'| \to \infty$ tous les termes comportant le facteur $\Phi_0(Q, x)$ s'évanouissent comme $e^{-\frac{Q^2}{2a^2}}$ ou comme $e^{-\frac{Q'^2}{2a^2}}$. Les termes d'interférence $\Phi^+\Phi^-$ disparaissent eux aussi en conséquence des propriétés de la fonction $F\left(\frac{Q-x}{vt}\right)$. Par suite pour $t \to \infty$ et $|Q|$, $|Q'| \gg a$ il ne subsiste que deux termes

$$\rho(Q, x; Q', x', t) =$$
$$= \Phi^{+*}(Q, x, t)\, \Phi^+(Q', x', t) + \Phi^{-*}(Q, x, t)\, \Phi^-(Q', x', t). \tag{27}$$

Nous sommes donc amenés à constater que la participation d'une bille macroscopique à l'effet considéré entraîne la destruction de la cohérence de l'état $\varphi_k^{\pm}(x)$ (2). Une autre conséquence des propriétés de la fonction $F\left(\frac{Q-x}{vt}\right)$ est que pour $Q, Q' \to \infty$ et $t \to \infty$ ne subsiste dans (27) que le premier terme, ce qui signifie que la bille a roulé vers la droite. Pour Q, $Q' \to -\infty$ ne subsiste que le second terme, ce qui signifie que la bille a roulé vers la gauche. Nous voyons ainsi que ce détecteur est capable de discerner le signe de l'impulsion que lui communique la microparticule, et il permet donc de réaliser la mesure que nous avons en vue, c'est-à-dire déterminer le signe de l'impulsion qu'avait la microparticule avant sa diffusion.

TABLE DES MATIÈRES

